This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Chem 428.48

15 June 1850.

Book Plate $6.50.

FROM THE
DONATION FUND
OF
MDCCCXLII.

Rec. Sept. 8, 1849.
& ord. Mar. 19, 1850.

Chem 428.48

15. June 1850.

COURS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

TOME PREMIER.

Paris. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Jacob, 30.

COURS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

(Théophile) Jules

J. PELOUZE,

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR DE CHIMIE AU COLLÉGE DE FRANCE,
VÉRIFICATEUR DES ESSAIS A LA MONNAIE DE PARIS, ETC.,

ET

Edmond

E. FREMY,

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, ETC.

—

OUVRAGE

Accompagné d'un Atlas de 19 planches gravées en taille-douce.

—

TOME PREMIER.

PARIS

CHEZ VICTOR MASSON,

LIBRAIRE DES SOCIÉTÉS SAVANTES PRÈS LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE,
Place de l'École-de-Médecine.

1848.

Chem 428.48

1849 Sept 8
Donation Fund

[illegible] 1429. Atlas $6.50

[illegible] to come gratis
See Advertisement
on last cover [illegible]

PRÉFACE.

L'ouvrage que nous publions sous le titre de *Cours de chimie générale* représente l'ensemble des leçons faites par nous depuis plusieurs années à l'École polytechnique, au Collége de France et dans d'autres établissements publics.

Les connaissances que l'on est à même de recueillir dans les cours sont loin d'être complètes, surtout lorsqu'il s'agit d'une science aussi étendue que la chimie, et qui tend chaque jour encore à s'accroître. Nous avons pensé que l'on pourrait tirer quelque profit d'un ouvrage qui serait le complément nécessaire des cours de chimie, et dans lequel les élèves retrouveraient tout ce qui leur a été exposé dans la leçon, avec les éclaircissements et les détails particuliers que comporte un ouvrage écrit.

C'est surtout un livre d'enseignement que nous avons voulu rédiger. On conçoit donc que nous ayons dû n'admettre que ce que l'on peut appeler la partie positive et avérée de la science, c'est-à-dire les faits, et rejeter tout ce qui n'est encore que conjecture.

Ce n'est pas que nous veuillons blâmer les efforts déjà tentés ou qui pourront l'être à l'avenir, pour introduire des principes généraux dans la vaste série de phénomènes et d'observations dont se compose la chimie. Mais la nature de notre livre ne nous permettait guère de mêler des hypothèses à nos démonstrations. Nos indications toutes pratiques, les détails dans lesquels nous sommes entrés sur les propriétés et la préparation de chaque corps, témoignent assez qu'en chimie, nous croyons avant tout et surtout au laboratoire. Nous sommes convaincus que la science

est là tout entière, qu'elle doit avancer et même se constituer par là bien plutôt que dans le cabinet, où se sont formés tant d'abstractions et de systèmes, qui ne valent pas aujourd'hui le moindre des faits positifs acquis par l'expérience.

Le plan que nous nous sommes tracé est simple et conforme à celui que nous suivons dans nos leçons. L'état actuel de la science nous indiquait deux divisions naturelles que nous avons adoptées et qui forment les deux parties principales de notre livre. La première de ces divisions embrasse toute la chimie minérale ; la seconde, ce qui a rapport à la chimie organique.

Nous avons décrit dans la chimie minérale les corps simples et leurs combinaisons, que nous avons examinés successivement dans tous les détails de leurs propriétés, de leurs préparations, en insistant particulièrement sur les questions qui se rapportent à l'analyse et aux applications industrielles. Cette histoire des corps simples a dû être précédée de certains chapitres spéciaux, tels que les *Équivalents chimiques*, la *Cristallographie*, la *Géologie*. Nous avons réuni en tête du livre ces notions préliminaires, afin de n'avoir point à diviser l'étude des corps simples, que nous avons tenu à présenter sans interruption.

Dans la chimie organique, dont la publication suivra de très près celle de la chimie minérale, nous avons exposé ce qui a servi à fonder cette partie de la science toute moderne, et qui a ouvert aux autres sciences des routes nouvelles.

Nous nous sommes attachés à n'introduire aucune innovation dans la nomenclature, et à maintenir les noms adoptés jusqu'alors dans les traités de chimie. Sans nier que certaines modifications utiles puissent être faites dans le langage chimique, nous croyons que le temps des réformes n'est pas encore venu, et qu'elles auraient, quant à présent, plus d'inconvénients que d'avantages.

On comprendra que nous ayons dû faire un choix parmi les corps nombreux dont se compose la chimie. Nous avons cherché à donner autant que possible à l'étude de chaque corps une étendue proportionnée à son importance ; ainsi l'histoire de l'acide sulfurique, de la soude artificielle, du fer, du cuivre, de l'acide

acétique, du sucre, de l'alcool, etc., a été présentée avec détails; nous avons au contraire examiné succinctement les corps rares ou sans application. Nous avons surtout développé les points de la chimie qui se rapportent directement à l'enseignement des Facultés et des Écoles, à celui de la médecine et de la pharmacie.

On remarquera la part large qu'occupent dans notre livre les notations, les formules et les équations chimiques; nous n'avons pas craint de multiplier ces signes qui nous semblent éminemment propres à graver dans l'esprit les réactions des corps, et leur mode de préparation.

Nous avons eu le soin de citer toujours les noms des auteurs des découvertes que nous avons exposées, non seulement parce qu'un sentiment de justice nous imposait de rappeler les titres de chacun, mais aussi parce que nous savons, par expérience, que le nom de l'auteur contribue à fixer dans la mémoire les détails d'un travail, et à en constater l'importance.

Nous ne saurions nous dispenser de reconnaître ici les obligations nombreuses que nous ne pouvions manquer d'avoir aux livres de chimie qui ont précédé le nôtre. Nous citerons en première ligne les traités de MM. Thenard, Chevreul, Dumas, Berthier, Beudant, Dufrenoy, ceux de MM. Berzélius, Liebig et Mitscherlich. Nous n'avons fait souvent que résumer ou présenter sous une forme élémentaire, les diverses questions que ces savants avaient traitées d'une manière complète dans leurs ouvrages ou dans des mémoires.

Plusieurs personnes ont été consultées par nous pour des chapitres spéciaux, qui ont gagné infiniment à cette coopération éclairée. C'est ainsi que nous avons des remerciments particuliers à adresser à MM. de Laprovostaye et Debette, dont la collaboration nous a été si profitable pour les chapitres *Cristallographie* et *Géologie*. Nous avons préféré recourir, pour ces deux chapitres, à leurs lumières plutôt que de nous en rapporter à nos propres connaissances pour des sciences qui n'ont que des rapports indirects avec celle dont nous traitons.

Nous croyons avoir indiqué suffisamment quel était notre but en publiant le *Cours de chimie générale*. S'il est vrai que nous ayons

pu donner une idée exacte de ce qu'est aujourd'hui la chimie, des services qu'elle a rendus et de ceux qu'elle est appelée à rendre encore aux autres sciences et aux arts industriels, et surtout inspirer de bonne heure aux élèves le goût de l'observation et de l'expérience, nous osons croire que ce livre, tel qu'il est, et malgré son peu d'ambition, ne sera pas absolument inutile au progrès de la chimie.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

La chimie ayant de nombreux rapports avec la physique, il nous paraît utile d'indiquer les liens ou les différences qui existent entre ces deux sciences. L'appréciation exacte des phénomènes qui appartiennent à la physique ou à la chimie suffira pour préciser l'objet même de la science qui nous occupe.

On donne le nom de *corps* à toute étendue limitée et impénétrable qui affecte les organes de nos sens.

Lorsque deux corps sont amenés au contact, les phénomènes simultanés qui se manifestent peuvent être du ressort de la physique ou de celui de la chimie.

Le phénomène chimique est caractérisé par une altération dans la composition des corps, accompagnée le plus souvent de dégagement de chaleur, de lumière et d'électricité.

Si on laisse dans l'air humide une lame de fer, elle se ternit, se couvre de rouille, son poids augmente notablement; le fer, s'unissant à la fois à l'oxigène et à l'eau contenus dans l'air, perd la plupart de ses propriétés; cette altération essentielle du fer constitue le *phénomène chimique*.

Mais si, dans leur contact, les corps, tout en acquérant quelque propriété nouvelle, ne subissent que des modifications passagères qui n'altèrent pas leur composition; qu'un morceau de résine, par exemple, frotté avec une étoffe de laine, attire à lui les corps légers, cette nouvelle propriété communiquée par le frottement, n'altérant en rien la nature de la substance, constitue le *phénomène physique*.

Il arrive dans beaucoup de cas que les corps, en réagissant les uns sur les autres, présentent simultanément un ensemble de phénomènes qui se trouvent être à la fois et *chimiques* et *physiques*.

Ainsi le phosphore brûlant dans l'oxigène se change en une substance acide très soluble, appelée *acide phosphorique*, et produit en même temps un vif dégagement de chaleur, de lumière et d'électricité.

Le chimiste s'empare de l'acide phosphorique pour examiner ses propriétés, ses combinaisons avec les autres corps, et déterminer la proportion exacte de ses éléments.

Chem 428,48

1849 Sept 8
Donation Fund

[illegible] 1829. Atlas $6.50

[illegible] to come gratis
See Advertisement
on last cover of [illegible]

PRÉFACE.

L'ouvrage que nous publions sous le titre de *Cours de chimie générale* représente l'ensemble des leçons faites par nous depuis plusieurs années à l'École polytechnique, au Collége de France et dans d'autres établissements publics.

Les connaissances que l'on est à même de recueillir dans les cours sont loin d'être complètes, surtout lorsqu'il s'agit d'une science aussi étendue que la chimie, et qui tend chaque jour encore à s'accroître. Nous avons pensé que l'on pourrait tirer quelque profit d'un ouvrage qui serait le complément nécessaire des cours de chimie, et dans lequel les élèves retrouveraient tout ce qui leur a été exposé dans la leçon, avec les éclaircissements et les détails particuliers que comporte un ouvrage écrit.

C'est surtout un livre d'enseignement que nous avons voulu rédiger. On conçoit donc que nous ayons dû n'admettre que ce que l'on peut appeler la partie positive et avérée de la science, c'est-à-dire les faits, et rejeter tout ce qui n'est encore que conjecture.

Ce n'est pas que nous veuillons blâmer les efforts déjà tentés ou qui pourront l'être à l'avenir, pour introduire des principes généraux dans la vaste série de phénomènes et d'observations dont se compose la chimie. Mais la nature de notre livre ne nous permettait guère de mêler des hypothèses à nos démonstrations. Nos indications toutes pratiques, les détails dans lesquels nous sommes entrés sur les propriétés et la préparation de chaque corps, témoignent assez qu'en chimie, nous croyons avant tout et surtout au laboratoire. Nous sommes convaincus que la science

Chem 428.48

1849 Sept 8
Donation Fund

[illegible] 1829. Atlas $6.50

[illegible] come gratis
See Advertisement
in last [illegible]

PRÉFACE.

L'ouvrage que nous publions sous le titre de *Cours de chimie générale* représente l'ensemble des leçons faites par nous depuis plusieurs années à l'École polytechnique, au Collége de France et dans d'autres établissements publics.

Les connaissances que l'on est à même de recueillir dans les cours sont loin d'être complètes, surtout lorsqu'il s'agit d'une science aussi étendue que la chimie, et qui tend chaque jour encore à s'accroître. Nous avons pensé que l'on pourrait tirer quelque profit d'un ouvrage qui serait le complément nécessaire des cours de chimie, et dans lequel les élèves retrouveraient tout ce qui leur a été exposé dans la leçon, avec les éclaircissements et les détails particuliers que comporte un ouvrage écrit.

C'est surtout un livre d'enseignement que nous avons voulu rédiger. On conçoit donc que nous ayons dû n'admettre que ce que l'on peut appeler la partie positive et avérée de la science, c'est-à-dire les faits, et rejeter tout ce qui n'est encore que conjecture.

Ce n'est pas que nous veuillons blâmer les efforts déjà tentés ou qui pourront l'être à l'avenir, pour introduire des principes généraux dans la vaste série de phénomènes et d'observations dont se compose la chimie. Mais la nature de notre livre ne nous permettait guère de mêler des hypothèses à nos démonstrations. Nos indications toutes pratiques, les détails dans lesquels nous sommes entrés sur les propriétés et la préparation de chaque corps, témoignent assez qu'en chimie, nous croyons avant tout et surtout au laboratoire. Nous sommes convaincus que la science

est là tout entière, qu'elle doit avancer et même se constituer par là bien plutôt que dans le cabinet, où se sont formés tant d'abstractions et de systèmes, qui ne valent pas aujourd'hui le moindre des faits positifs acquis par l'expérience.

Le plan que nous nous sommes tracé est simple et conforme à celui que nous suivons dans nos leçons. L'état actuel de la science nous indiquait deux divisions naturelles que nous avons adoptées et qui forment les deux parties principales de notre livre. La première de ces divisions embrasse toute la chimie minérale ; la seconde, ce qui a rapport à la chimie organique.

Nous avons décrit dans la chimie minérale les corps simples et leurs combinaisons, que nous avons examinés successivement dans tous les détails de leurs propriétés, de leurs préparations, en insistant particulièrement sur les questions qui se rapportent à l'analyse et aux applications industrielles. Cette histoire des corps simples a dû être précédée de certains chapitres spéciaux, tels que les *Équivalents chimiques*, la *Cristallographie*, la *Géologie*. Nous avons réuni en tête du livre ces notions préliminaires, afin de n'avoir point à diviser l'étude des corps simples, que nous avons tenu à présenter sans interruption.

Dans la chimie organique, dont la publication suivra de très près celle de la chimie minérale, nous avons exposé ce qui a servi à fonder cette partie de la science toute moderne, et qui a ouvert aux autres sciences des routes nouvelles.

Nous nous sommes attachés à n'introduire aucune innovation dans la nomenclature, et à maintenir les noms adoptés jusqu'alors dans les traités de chimie. Sans nier que certaines modifications utiles puissent être faites dans le langage chimique, nous croyons que le temps des réformes n'est pas encore venu, et qu'elles auraient, quant à présent, plus d'inconvénients que d'avantages.

On comprendra que nous ayons dû faire un choix parmi les corps nombreux dont se compose la chimie. Nous avons cherché à donner autant que possible à l'étude de chaque corps une étendue proportionnée à son importance ; ainsi l'histoire de l'acide sulfurique, de la soude artificielle, du fer, du cuivre, de l'acide

acétique, du sucre, de l'alcool, etc., a été présentée avec détails; nous avons au contraire examiné succinctement les corps rares ou sans application. Nous avons surtout développé les points de la chimie qui se rapportent directement à l'enseignement des Facultés et des Écoles, à celui de la médecine et de la pharmacie.

On remarquera la part large qu'occupent dans notre livre les notations, les formules et les équations chimiques; nous n'avons pas craint de multiplier ces signes qui nous semblent éminemment propres à graver dans l'esprit les réactions des corps, et leur mode de préparation.

Nous avons eu le soin de citer toujours les noms des auteurs des découvertes que nous avons exposées, non seulement parce qu'un sentiment de justice nous imposait de rappeler les titres de chacun, mais aussi parce que nous savons, par expérience, que le nom de l'auteur contribue à fixer dans la mémoire les détails d'un travail, et à en constater l'importance.

Nous ne saurions nous dispenser de reconnaître ici les obligations nombreuses que nous ne pouvions manquer d'avoir aux livres de chimie qui ont précédé le nôtre. Nous citerons en première ligne les traités de MM. Thenard, Chevreul, Dumas, Berthier, Beudant, Dufrenoy, ceux de MM. Berzélius, Liebig et Mitscherlich. Nous n'avons fait souvent que résumer ou présenter sous une forme élémentaire, les diverses questions que ces savants avaient traitées d'une manière complète dans leurs ouvrages ou dans des mémoires.

Plusieurs personnes ont été consultées par nous pour des chapitres spéciaux, qui ont gagné infiniment à cette coopération éclairée. C'est ainsi que nous avons des remerciments particuliers à adresser à MM. de Laprovostaye et Debette, dont la collaboration nous a été si profitable pour les chapitres *Cristallographie* et *Géologie*. Nous avons préféré recourir, pour ces deux chapitres, à leurs lumières plutôt que de nous en rapporter à nos propres connaissances pour des sciences qui n'ont que des rapports indirects avec celle dont nous traitons.

Nous croyons avoir indiqué suffisamment quel était notre but en publiant le *Cours de chimie générale*. S'il est vrai que nous ayons

pu donner une idée exacte de ce qu'est aujourd'hui la chimie, des services qu'elle a rendus et de ceux qu'elle est appelée à rendre encore aux autres sciences et aux arts industriels, et surtout inspirer de bonne heure aux élèves le goût de l'observation et de l'expérience, nous osons croire que ce livre, tel qu'il est, et malgré son peu d'ambition, ne sera pas absolument inutile au progrès de la chimie.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

La chimie ayant de nombreux rapports avec la physique, il nous paraît utile d'indiquer les liens ou les différences qui existent entre ces deux sciences. L'appréciation exacte des phénomènes qui appartiennent à la physique ou à la chimie suffira pour préciser l'objet même de la science qui nous occupe.

On donne le nom de *corps* à toute étendue limitée et impénétrable qui affecte les organes de nos sens.

Lorsque deux corps sont amenés au contact, les phénomènes simultanés qui se manifestent peuvent être du ressort de la physique ou de celui de la chimie.

Le phénomène chimique est caractérisé par une altération dans la composition des corps, accompagnée le plus souvent de dégagement de chaleur, de lumière et d'électricité.

Si on laisse dans l'air humide une lame de fer, elle se ternit, se couvre de rouille, son poids augmente notablement; le fer, s'unissant à la fois à l'oxigène et à l'eau contenus dans l'air, perd la plupart de ses propriétés; cette altération essentielle du fer constitue le *phénomène chimique*.

Mais si, dans leur contact, les corps, tout en acquérant quelque propriété nouvelle, ne subissent que des modifications passagères qui n'altèrent pas leur composition; qu'un morceau de résine, par exemple, frotté avec une étoffe de laine, attire à lui les corps légers, cette nouvelle propriété communiquée par le frottement, n'altérant en rien la nature de la substance, constitue le *phénomène physique*.

Il arrive dans beaucoup de cas que les corps, en réagissant les uns sur les autres, présentent simultanément un ensemble de phénomènes qui se trouvent être à la fois et *chimiques* et *physiques*.

Ainsi le phosphore brûlant dans l'oxigène se change en une substance acide très soluble, appelée *acide phosphorique*, et produit en même temps un vif dégagement de chaleur, de lumière et d'électricité.

Le chimiste s'empare de l'acide phosphorique pour examiner ses propriétés, ses combinaisons avec les autres corps, et déterminer la proportion exacte de ses éléments.

Le physicien, au contraire, porte son attention sur la chaleur, la lumière et l'électricité qui se sont produites pendant la combustion du phosphore.

On voit donc que la physique et la chimie ont entre elles des rapprochements fréquents, mais qu'il est toujours facile de déterminer les phénomènes qui appartiennent à l'une ou à l'autre de ces deux sciences.

Pour tracer l'histoire complète d'un corps et le caractériser, ce qui est le but spécial de la chimie, il faut déterminer trois ordres de propriétés générales, que l'on nomme *physiques*, *chimiques* et *organoleptiques*.

Les propriétés physiques sont : la couleur, l'éclat, l'opacité, la transparence, la dureté, la sonorité, et, dans un rang plus important, la densité, la forme cristalline, la solubilité, le terme de fusion et d'ébullition.

Les propriétés chimiques sont celles qui constatent les modifications essentielles que les corps éprouvent en se combinant avec d'autres corps; ainsi, les réactions que le fer exerce sur l'oxigène, le chlore, le soufre, les acides, etc., constituent les propriétés chimiques du fer.

Les propriétés organoleptiques résultent des diverses impressions que les corps exercent sur le toucher, l'odorat, le goût et sur les organes intérieurs d'un être vivant.

M. Chevreul a particulièrement appelé l'attention des chimistes sur ce troisième ordre de propriétés qu'il a si justement séparé des propriétés physiques et chimiques.

Après avoir fait connaître les propriétés qui servent à caractériser les corps, nous indiquerons les deux classes dans lesquelles on est convenu de les ranger.

La première classe comprend les *corps simples*, et la seconde les *corps composés*.

Le corps simple est celui dont on ne peut retirer qu'une seule substance; le soufre, par exemple, de quelque manière qu'on le traite, ne donnera jamais que du soufre.

Le corps composé est celui dont on sépare deux ou plusieurs substances douées chacune de propriétés différentes. Si l'on chauffe l'oxide de mercure, on en retire de l'oxigène et du mercure; l'oxide de mercure est donc un corps composé.

Quand on a examiné l'ensemble des propriétés chimiques, physiques et organoleptiques d'un corps, et reconnu qu'il est simple ou composé, on peut déterminer à quelle *espèce* il appartient.

C'est encore à M. Chevreul que l'on doit la définition de l'espèce en chimie. Nous la reproduisons textuellement:

« Dans les corps simples, l'espèce est une collection d'êtres simples » qui sont identiques par leurs propriétés.

» Dans les corps composés, l'espèce est une collection d'êtres iden- » tiques par la nature, les proportions et l'arrangement des éléments. »

L'examen des propriétés des corps fait reconnaître qu'ils sont produits par des particules infiniment petites que l'on a nommées *molécules* ou *atomes*.

La constitution d'une molécule varie suivant la nature même des corps dont elle dérive.

La molécule d'un corps simple est formée de parties similaires; la molécule d'un corps composé contient autant de particules de différentes natures que l'on distingue de corps simples dans le corps composé. Ainsi la molécule de l'oxide de mercure est formée d'une molécule d'oxigène et d'une molécule de mercure.

Il importe maintenant de faire connaître les différentes forces qui déterminent l'agrégation des molécules dans les corps simples et les corps composés.

On sait que les corps se présentent sous trois états, *solide*, *liquide* et *gazeux*.

Un très grand nombre de corps peuvent affecter ces trois états: ainsi l'eau, l'acide carbonique, l'acide acétique, le soufre, sont connus à l'état solide, liquide et gazeux.

D'autres, comme le platine parmi les métaux, et la cire parmi les corps organiques, ne sont connus qu'à l'état solide et liquide.

Quelques uns, comme le carbone, la chaux, le ligneux, ne peuvent affecter que l'état solide.

D'autres, enfin, comme l'oxigène, l'hydrogène et l'azote, conservent toujours l'état gazeux.

La chaleur, le froid, la compression, les dissolvants, sont fréquemment employés pour modifier l'état d'agrégation des corps.

La force qui réunit les molécules des corps solides et liquides a reçu le nom de *cohésion*. La cohésion est très grande dans les corps solides, faible dans les liquides et nulle dans les corps gazeux.

La chaleur tend toujours à détruire la force de cohésion; aussi détermine-t-elle souvent la fusion et même la volatilisation des corps solides.

La force qui réunit les corps simples pour constituer la molécule du corps composé a été nommée *affinité;* c'est elle qui, dans l'oxide de mercure, réunit l'oxigène au mercure.

L'affinité joue un grand rôle dans les phénomènes chimiques; c'est par elle que se déterminent les combinaisons des corps et un grand nombre de décompositions.

Toutes les causes qui tendent à détruire la cohésion, telles que la chaleur, la dissolution dans un liquide, tendent également à augmenter l'affinité; aussi un grand nombre de corps ne peuvent-ils s'unir entre eux que sous l'influence de la chaleur ou celle des dissolvants.

Nous compléterons les notions préliminaires relatives à la constitution des corps, en définissant la *combinaison* et le *mélange*.

La combinaison chimique est caractérisée par une modification profonde des corps qui se combinent, par le changement de leur odeur, de leur couleur, de leur saveur, enfin par l'homogénéité complète de la masse produite par la combinaison. Elle est ordinairement accompagnée d'un changement de température, d'une émission de lumière ou d'électricité. Ainsi, lorsqu'on chauffe un mélange de cuivre et de soufre, la chaleur déterminant aussitôt l'affinité du soufre pour le cuivre, on observe un vif dégagement de chaleur et de lumière; il se forme un corps noir homogène, le *sulfure de cuivre*, qui diffère essentiellement et du soufre et du cuivre. Dans ce cas une combinaison chimique s'est opérée.

Dans le *mélange*, au contraire, les corps n'éprouvent pas de modification sensible, point de changement de température, point de dégagement de lumière. Si le mélange est formé de matières solides, on y distingue des substances différentes au moyen de la loupe ou même à l'œil nu; et à l'aide de procédés mécaniques, tels que l'agitation dans un liquide, la décantation rapide du liquide, ou par l'emploi de certains dissolvants, on peut toujours opérer entre les différents corps une séparation qui sert à caractériser le *mélange*.

Nous ne pousserons pas plus loin ces considérations générales; il nous a suffi de rassembler ici les principes qui doivent faciliter l'étude des phénomènes chimiques. Nous exposerons maintenant les principales règles de la *nomenclature*.

NOMENCLATURE.

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

Le nombre des corps simples connus jusqu'à présent est de *soixante et un*.

Les noms de plusieurs des corps simples ont été tirés de quelqu'une de leurs propriétés essentielles. Le mot *chlore*, par exemple, rappelle la couleur verdâtre de ce gaz; le mot *brome*, l'odeur fétide de ce corps.

On divise les corps simples en deux classes : *Métalloïdes* et *Métaux*.

Cette distinction n'est pas absolument rigoureuse. Ainsi l'arsenic pourrait être placé indifféremment parmi les métaux ou parmi les métalloïdes. Nous adopterons cependant cette division, parce qu'elle a pour elle l'assentiment d'un grand nombre de chimistes, et qu'elle offre d'ailleurs un secours utile pour l'étude des corps simples.

Les métaux se distinguent des métalloïdes par la propriété essentielle

de former des bases en s'unissant à l'oxigène, tandis que les métalloïdes, en se combinant à ce gaz, ne produisent jamais que des composés neutres ou acides. On ne connaît aucune *base salifiable* qui résulte de la combinaison d'un métalloïde avec l'oxigène.

Liste des métalloïdes et des métaux par ordre alphabétique.

MÉTALLOÏDES.

Arsenic.	Carbone.	Iode.	Soufre.
Azote.	Chlore.	Oxigène.	Tellure.
Bore.	Fluor.	Phosphore.	Silicium.
Brome.	Hydrogène.	Sélénium.	

MÉTAUX.

Aluminium.	Erbium.	Niobium.	Tantale.
Antimoine.	Étain.	Or.	Terbium.
Argent.	Fer.	Osmium.	Thorium.
Barium.	Glucinium.	Palladium.	Titane.
Bismuth.	Iridium.	Pelopium.	Tungstène.
Cadmium.	Lantane.	Platine.	Uranium.
Calcium.	Lithium.	Plomb.	Vanadium.
Cérium.	Magnésium.	Potassium.	Yttrium.
Chrome.	Manganèse.	Rhodium.	Zinc.
Cobalt.	Mercure.	Ruthénium.	Zirconium.
Cuivre.	Molybdène.	Sodium.	
Didyme.	Nickel.	Strontium.	

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

Le principe de la nomenclature chimique que l'on doit à Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, consiste à désigner les corps composés par des noms indiquant leur composition, et quelquefois même leurs propriétés.

Les principaux corps composés sont : *les acides*, *les oxides*, *les sels*, *et les corps binaires dont l'oxigène n'est pas un des éléments.*

ACIDES.

On donne le nom d'acides aux corps qui ont la propriété de rougir la teinture de tournesol et de se combiner aux bases pour former les sels.

Les acides se divisent en deux principaux groupes : les *oxacides* et les *hydracides.*

Oxacides.

Les oxacides sont produits par la combinaison d'un corps simple avec l'oxigène ; leurs noms sont fixés d'après les règles suivantes :

Lorsqu'un corps simple ne se combine avec l'oxigène qu'en une seule proportion pour former un oxacide, le nom de cet acide se compose du nom français, latin ou grec, qui exprime le corps simple, et de la terminaison *ique*.

EXEMPLE : L'oxacide formé par la combinaison du *silicium* avec l'*oxigène* se nomme *acide silicique*.

Quand un corps simple se combine avec l'oxigène en deux proportions pour former deux acides, celui qui contient le moins d'oxigène prend la terminaison *eux*, et le plus oxigéné conserve la terminaison *ique*.

EXEMPLE : Les deux acides formés par la combinaison de l'arsenic avec l'oxigène sont appelés *acide arsénieux*, *acide arsénique*.

Lorsqu'enfin un corps simple se combine en quatre proportions avec l'oxigène, on place la préposition *hypo* avant le nom de l'acide terminé en *eux* ou en *ique*.

Cette préposition exprime toujours une quantité d'oxigène plus faible que celle contenue dans l'acide terminé en *eux* ou *ique* dont le nom n'est pas précédé de cette même préposition *hypo*.

EXEMPLE : Les acides formés de *chlore* et d'*oxigène* ont reçu les noms suivants :

Acide hypochloreux ;
Acide chloreux ;
Acide hypochlorique ;
Acide chlorique.

Dans ces composés, la proportion d'oxigène va en augmentant de l'acide hypochloreux à l'acide chlorique.

Il existe un acide plus oxigéné que l'acide chlorique ; on le distingue de celui-ci, et on indique en même temps qu'il contient plus d'oxigène que l'acide chlorique pour la même quantité de chlore, en faisant précéder le mot *chlorique* des prépositions *per* ou *hyper*. On le nomme *acide perchlorique* ou *acide hyperchlorique*.

Cette règle a été étendue à d'autres acides, tels que les acides *hyperiodique* et *hypermanganique*.

Hydracides.

On donne le nom d'hydracides à des composés binaires acides qui sont formés par la combinaison de l'hydrogène avec un métalloïde.

Les noms de ces hydracides se composent du nom du corps simple, qui est quelquefois appelé *radical*, suivi de la terminaison *hydrique*.

Ainsi les hydracides produits par l'union de l'hydrogène avec le *chlore*,

le *brome*, l'*iode*, sont nommés *acides chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique*.

Il est à remarquer que l'hydrogène ne forme jamais qu'un seul hydracide avec le même radical.

OXIDES.

On donne le nom d'*oxides* aux composés binaires oxigénés qui n'exercent aucune action sur la teinture bleue de tournesol.

Les oxides sont divisés en deux séries :

La première comprend les oxides qui n'ont pas la propriété de se combiner aux acides pour former des sels ; on les nomme *oxides indifférents*.

Dans la seconde série, se trouvent les oxides qui peuvent s'unir aux acides pour constituer des sels ; on leur donne souvent le nom de *bases salifiables*.

Lorsqu'un corps simple ne forme qu'un oxide en se combinant à l'oxigène, on désigne ce composé en énonçant le mot collectif *oxide*, qu'on fait suivre du nom du corps simple : ainsi la combinaison du *cadmium* avec l'oxigène se nomme *oxide de cadmium*.

Si le corps simple peut s'unir en plusieurs proportions avec l'oxigène, on désigne les composés qui résultent de cette combinaison, en faisant précéder le nom collectif *oxide* des mots *prot*, *sesqui*, *deut* ou *bi* et *per*, etc., etc., qui expriment des quantités d'oxigène progressivement croissantes.

Exemples : Protoxide de manganèse, de fer, de cuivre, d'étain.

Sesqui-oxide de manganèse, de fer, de chrome.

Bi-oxide de manganèse, de cuivre, de mercure.

On donne souvent le nom de peroxide à celui des oxides qui contient le plus d'oxigène et qui conserve encore les caractères génériques des oxides : on dit, peroxide de fer, peroxide de manganèse.

Les derniers degrés d'oxidation d'un métal constituent presque toujours de véritables acides. Tels sont les acides manganique et permanganique, les acides ferrique, antimonique, stannique, chromique, etc.

SELS.

Lorsqu'on fait réagir un acide sur une base, on voit ordinairement les propriétés de l'acide et de la base se neutraliser réciproquement ; ainsi l'acide qui, d'abord, rougissait la teinture de tournesol, perd cette propriété à mesure qu'on le mélange avec la base : dans ce cas, l'acide et la base se combinent pour former *un sel*.

Un sel est donc la combinaison d'un acide et d'une base.

Pour nommer un sel on doit avoir égard :

1° A la nature de l'acide; 2° à la base salifiable; 3° aux proportions suivant lesquelles l'acide et la base sont combinés.

Tout acide dont la terminaison est en *ique* formera un sel dont la terminaison sera en *ate*.

Tout acide dont la terminaison est en *eux* formera un sel dont la terminaison sera en *ite*.

Les nouveaux noms terminés en *ate* ou *ite* seront suivis du nom de l'oxide qui entre dans le sel.

EXEMPLES: L'acide sulfurique et le protoxide de fer donneront le sulfate de protoxide de fer.

L'acide sulfureux et le protoxide de fer donneront le sulfite de protoxide de fer.

L'acide hyposulfurique et le protoxide de fer donneront l'hyposulfate de protoxide de fer.

L'acide hyposulfureux et le protoxide de fer donneront l'hyposulfite de protoxide de fer.

Il arrive souvent que, pour abréger la nomenclature des sels, on supprime le mot oxide : ainsi, le sel formé par la combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxide de plomb est appelé *sulfate de plomb*.

Les corps acides et alcalins ont la propriété de se *neutraliser* plus ou moins exactement et de perdre plus ou moins leur action sur les réactifs colorés.

Lorsque le sel est aussi rapproché que possible de l'état neutre, son nom est fixé d'après les règles précédentes; mais si la proportion de l'acide est plus grande que dans les sels neutres, on donne à ce sel le nom de *sel acide*. C'est ainsi que l'on nommera *sulfate acide de potasse*, la combinaison d'acide sulfurique et de potasse qui rougit la teinture de tournesol.

Si la base est en excès, le nom générique est précédé de la préposition *sous*. Ainsi l'on dit : *sous-acétate de plomb*, *sous-azotate de bismuth*; les sous-sels sont aussi appelés *sels basiques*. Souvent même, dans la nomenclature des sels acides ou basiques, on indique par le nom du sel les rapports suivant lesquels l'acide et la base se trouvent combinés : ainsi, la quantité de l'acide étant supposée égale à 1 dans le sel neutre, pour nommer un sel acide, on emploiera les mots *sesqui*, *bi*, *tri*, *quadri*, suivant que les proportions d'acide relativement à celle qui entre dans le sel neutre seront 1 1/2, 2, 3, 4, etc.

On dira donc un *sesquisulfate*, un *bisulfate*, un *trisulfate*, etc.

On suivra la même règle pour nommer les *sous-sels*; on joindra au mot générique du sel les mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*, etc., suivant que les proportions de base relativement à celles qui entrent dans le sel neutre seront 1 1/2, 2, 3, etc.

CORPS BINAIRES DONT L'OXIGÈNE N'EST PAS UN DES ÉLÉMENTS.

Lorsqu'un métalloïde se combine avec un métal pour former un composé qui n'est ni acide ni basique, on désigne la combinaison en donnant au métalloïde la terminaison *ure* qu'on fait suivre du nom du métal : ainsi les combinaisons du *soufre*, du *chlore* avec le fer seront nommées *sulfure de fer*, *chlorure de fer*.

Cette nomenclature s'applique aussi aux composés binaires qui résultent de la réaction d'un hydracide sur un oxide ; dans ce cas, le radical de l'hydracide prend la terminaison *ure :* ainsi l'*acide chlorhydrique*, en réagissant sur l'*oxide de fer*, produit *du chlorure de fer*. *L'acide sulfhydrique* avec l'*oxide de mercure* forme du *sulfure de mercure*.

Si le métalloïde se combine avec le métal en plusieurs proportions, on fait précéder le nom générique des prépositions *proto*, *sesqui*, *deuto* ou *bi*, *trito*, *quadro*, *penta;* ainsi, pour nommer les différentes combinaisons du potassium avec le soufre, qui pour un équivalent de métal contiennent 1, 1 1/2, 2, 3, 4, 5, équivalents de soufre, on dira : *protosulfure*, *sesquisulfure*, *bisulfure*, *trisulfure*, *quadrosulfure*, *pentasulfure de potassium*.

Certaines bases, comme l'ammoniaque, se combinent intégralement avec les hydracides pour former de véritables sels. Dans ce cas, le sel prend la terminaison *ate :* ainsi, la combinaison de l'*acide chlorhydrique* avec l'*ammoniaque*, se nomme *chlorhydrate d'ammoniaque*.

Quand deux métalloïdes se combinent entre eux, le nom du corps qui résulte de la combinaison se compose des noms des deux corps simples, et l'on donne indifféremment à l'un ou à l'autre des métalloïdes la terminaison *ure*.

Toutefois, lorsque le soufre, le chlore, le brome, l'iode, entrent dans la combinaison, c'est le nom de ces métalloïdes qui se termine en *ure*. Exemple : sulfure d'arsenic, chlorure de phosphore, etc.; et l'on ne dit pas arséniure de soufre, phosphure de chlore.

Certains sulfures ont la propriété de s'unir à d'autres sulfures pour produire des combinaisons qui peuvent être comparées aux sels. Le *sulfure de carbone* et le *persulfure d'arsenic*, par exemple, se combinent au *sulfure de potassium;* les composés qui se forment dans ce cas portent le nom générique de *sulfosels;* ainsi les deux sels précédents se nommeront, *sulfocarbonate de potasse*, *sulfarséniate de potasse*.

Cette nomenclature, qui est généralement adoptée, présente toutefois l'inconvénient de faire supposer l'existence de l'oxigène dans un composé qui n'en contient pas réellement.

Les chlorures, les bromures, les iodures se combinent entre eux et forment des corps que l'on peut assimiler aux sels ; l'un des composés binaires joue le rôle d'acide et l'autre le rôle de base : ainsi, le chlorure

d'or se combinant avec le chlorure de potassium, produit un sel que l'on nomme *chloro-aurate de potasse*.

ALLIAGES.

On donne le nom d'*alliages* aux combinaisons des métaux entre eux.

Les alliages dont le mercure fait partie ont reçu le nom d'*amalgames*. Ainsi l'alliage de mercure et d'argent s'appelle *amalgame* d'argent.

Les principes de la nomenclature dite *Guytonienne* du nom de Guyton de Morveau, le principal fondateur de la nomenclature chimique, deviennent insuffisants pour la dénomination des composés qui contiennent plus de quatre éléments et pour celle des corps organiques. On conçoit, du reste, la difficulté d'établir une nomenclure absolument complète pour une science qui, telle que la chimie, fait chaque jour de nouveaux progrès.

Toutefois, la nomenclature guytonienne a rendu à la science des services incontestables par cet ingénieux système de dénomination qui indique, à l'aide de la seule désinence des noms, la composition des différents corps.

Elle suffit, du reste, pour représenter les principaux groupes de la chimie inorganique; car on peut établir en principe général que la plupart des combinaisons ne sont guère produites que par deux, trois ou quatre éléments, et que celles qui en renferment un plus grand nombre sont très rares.

Ainsi, la classe des combinaisons à deux éléments, que l'on appelle *composés binaires*, est fort nombreuse; elle comprend : l'eau, la plupart des acides, les oxides, un grand nombre de substances organiques telles que des huiles essentielles, des carbures d'hydrogène, etc.

La classe des combinaisons à trois éléments, qui comprend les *composés ternaires*, est plus nombreuse que celle des composés binaires; elle comprend presque tous les sels, des minéraux très divers, des matières organiques en grande quantité, telles que les sucres, les gommes, les alcools, les éthers, le ligneux, l'amidon, les acides tartrique, citrique, etc.

La classe des combinaisons à quatre éléments qui comprend les *composés quaternaires*, est déjà moins nombreuse que les deux autres; on y trouve des sels, des minéraux, des matières azotées d'origine végétale ou animale, telles que la quinine, la morphine, la fibrine, la gélatine, etc.

La classe des combinaisons à cinq éléments est moins nombreuse que la précédente; elle comprend quelques substances d'origine végétale ou animale.

Enfin, les combinaisons à six éléments sont fort rares; et on ne cite guère de composés qui en contiennent au delà de sept ou huit. La nature semble se refuser à former des combinaisons plus compliquées. Lors-

qu'on cherche par des réactions chimiques à réunir dans un composé plus de six ou sept éléments, on obtient, au lieu d'une combinaison homogène, plusieurs combinaisons distinctes entre elles par leur composition et leurs propriétés.

Certaines substances organiques ou inorganiques semblent, il est vrai, contenir un nombre d'éléments supérieur à celui que nous avons indiqué; mais, en les examinant avec soin, on reconnaît qu'elles ne présentent en réalité que des mélanges de plusieurs espèces chimiques différentes, et rien de ce qui constitue une véritable combinaison.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES[1].

On donne le nom d'*équivalents chimiques* aux nombres qui représentent les quantités pondérales des différents corps pouvant se remplacer mutuellement dans les combinaisons chimiques.

La découverte des équivalents, qui a eu tant d'influence sur les progrès de la chimie, est moderne.

Les anciens chimistes, s'appuyant sur des expériences et des analyses inexactes, pensaient que les corps se combinaient entre eux en toutes proportions.

On conçoit que l'idée de *rapports simples* et de *proportions multiples* n'ait pu se répandre dans la science qu'à une époque où les méthodes analytiques avaient atteint déjà un certain degré de perfection.

Les équivalents chimiques ont été établis par les travaux successifs de Wenzel, Richter, Bergmann, Berzélius, Dalton, Wollaston, Gay-Lussac, etc.

L'exposé des divers travaux de ces chimistes fera connaître les principes de la théorie des équivalents.

LOI DE WENZEL.

Vers le milieu du XVIIe siècle, à une époque où l'on n'avait encore que de vagues notions sur la nature des corps, Glauber reconnut que l'acide

(1) Nous plaçons ici les notions générales sur les équivalents qui sont nécessaires pour faire comprendre les premières réactions chimiques. Il peut se faire que certains points de la théorie exposée dans ce chapitre ne soient pas bien saisis dès à présent par quelques uns de nos lecteurs. Nous les engageons à ne pas se laisser rebuter par certaines difficultés de détails qui s'aplaniront d'elles-mêmes à mesure que les formules trouveront leur application dans le cours de l'ouvrage.

sulfurique se substituait aux acides contenus dans le nitre et le sel marin, et que l'ammoniaque était déplacée de ses combinaisons salines par les alcalis fixes. Il fut ainsi conduit à se faire des idées plus exactes que ses devanciers sur la composition des sels, bien que la composition des acides et des bases lui fût inconnue.

Glauber s'occupa aussi des doubles décompositions, et constata que deux sels conservaient leur neutralité après s'être décomposés mutuellement. Ce fait paraît avoir servi à Wenzel de point de départ pour ses travaux sur les *nombres proportionnels* ou *équivalents chimiques*.

Dans un ouvrage qu'il publia en 1777, sous le titre de *Théorie des affinités*, Wenzel établit la capacité de saturation relative des bases et des acides, et donna l'explication exacte de la conservation de la neutralité dans la double décomposition des sels. La loi qui porte le nom de ce célèbre chimiste est fondée sur les observations suivantes :

Pour saturer par différentes bases une quantité d'acide sulfurique constante et représentée par 500, et former ainsi des sels neutres aux réactifs colorés, on trouve qu'il faut employer des quantités de base exprimées par les nombres suivants :

350 de chaux ;
258 de magnésie ;
387 de soude ;
589 de potasse ;
958 de barite ;
1394 d'oxide de plomb, etc.

D'un autre côté, en déterminant les proportions des divers acides qui peuvent saturer la quantité de chaux indiquée dans le tableau ci-dessus, c'est-à-dire 350, on trouve :

675 d'acide azotique ;
400 d'acide sulfureux :
500 d'acide sulfurique ;
900 d'acide hyposulfurique ;
275 d'acide carbonique ;
943 d'acide chlorique :
1143 d'acide perchlorique, etc.

L'expérience prouve en outre que les quantités d'acide du second tableau neutralisent exactement les proportions de base exprimées dans le premier.

Telle est l'observation par laquelle Wenzel est arrivé à démontrer qu'en neutralisant deux poids égaux d'une base par deux acides différents, et qu'en recommençant la même expérience avec les mêmes acides sur une base différente, les quantités d'acide employées dans les deux cas sont dans le même rapport.

On peut dire d'une manière générale que deux acides étant représentés par A et B, s'il a fallu 2 grammes de A pour saturer une quantité de base représentée par M, et 6 grammes de B pour saturer la même proportion de cette même base ; en prenant un poids d'une autre base représentée par N, s'il faut pour saturer cette nouvelle base 4 grammes de A, on pourra affirmer, en s'appuyant sur la loi de Wenzel et sans recourir à l'expérience, qu'il faudra 12 grammes de B pour saturer la même proportion de base N ; parce que le rapport de 4 à 12 est le même que celui de 2 à 6.

La loi de Wenzel peut donc être énoncée de la manière suivante :

Si P P' P'' P''' *représentent les poids d'une série de bases pouvant neutraliser un poids* Q *d'un certain acide si* Q' Q''' Q'' *représentent les poids d'une série d'acides neutralisant un poids de base* P, *ces quantités d'acides* Q' Q'' Q''' *neutraliseront également les proportions de base* P' P'' P''', etc.

On appréciera la justesse de l'expression d'*équivalents* appliquée aux quantités de bases et d'acides pouvant se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines, puisque, d'un côté, 350 p. de chaux équivalent à 258 p. de magnésie et à 958 p. de barite, etc. ; et, de l'autre, 500 p. d'acide sulfurique équivalent à 675 p. d'acide azotique, à 275 p. d'acide carbonique, à 943 p. d'acide chlorique ; c'est-à-dire que, dans une combinaison saline, et sans changer la neutralité du sel, 350 p. de chaux peuvent être remplacées par 258 p. de magnésie, 958 de barite, comme 500 p. d'acide sulfurique sont remplacées par 675 p. d'acide azotique, 275 p. d'acide carbonique.

On peut maintenant s'expliquer pourquoi les sels conservent leur neutralité après s'être décomposés mutuellement ; cela tient évidemment à ce que les quantités d'acides propres à neutraliser le même poids d'une base neutralisent également le même poids de toute autre base.

Quand on verse du sulfate de soude dans de l'azotate de barite jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, la barite prend la quantité d'acide sulfurique qui lui est nécessaire pour former un sel neutre, et la liqueur ne contient cependant ni acide azotique libre, ni soude libre, parce que *les quantités d'acides azotique et sulfurique qui neutralisent le même poids de barite, saturent aussi le même poids de soude.*

En exprimant par des nombres la composition de l'azotate de barite et du sulfate de soude, on saisit mieux encore tout ce que la loi de Wenzel a de simple et en même temps d'important dans son application.

675 d'acide azotique + 958 de barite = 1633 d'azotate de barite ;
500 d'acide sulfurique + 387 de soude = 887 de sulfate de soude.

Puisque 675 et 500 représentent des quantités d'acides azotique et sulfurique pouvant former des sels neutres avec 958 de barite ; et que 500 d'acide sulfurique neutralisent 387 de soude : 675 p. d'acide azo-

tique neutraliseront nécessairement cette même quantité de soude, c'est-à-dire 387 p. Ainsi s'explique la neutralité des deux nouveaux sels qui se forment par la réaction de l'azotate de barite sur le sulfate de soude.

LOI DE RICHTER.

Vers 1792, Richter, chimiste de Berlin, confirma la *théorie des équivalents* établie par Wenzel, en examinant la précipitation des métaux les uns par les autres de leurs dissolutions salines.

Richter reconnut que dans cette précipitation les sels conservaient leur neutralité et que le métal plongé dans la dissolution se substituait simplement au métal contenu dans le sel.

Il résulte des observations de Richter que, pour les sels d'un même genre, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxigène de la base.

Si l'on considère une quantité de sulfate d'argent contenant 100 parties d'oxigène dans l'oxide d'argent, soit 1949 parties, l'expérience indique que cette quantité de sulfate d'argent contient 500 parties d'acide sulfurique. Ainsi :

$$\underbrace{500}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{100}_{\text{Oxigène.}} + \underbrace{1349}_{\text{Argent.}} = \underbrace{1949}_{\text{Sulfate d'argent.}}$$

Si l'on plonge une lame de cuivre décapée dans une dissolution de ce sel, tout l'argent s'en précipite à l'état métallique, tandis qu'une certaine quantité de cuivre entre en dissolution, sous la forme de sulfate de cuivre.

On reconnaît qu'il ne se dégage pas de gaz dans cette décomposition, et qu'il ne se précipite que de l'argent métallique.

On peut donc poser l'équation suivante :

$$\underbrace{\underbrace{500}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{100}_{\text{Oxigène.}} + \underbrace{1349}_{\text{Argent.}}}_{\text{Sulfate d'argent.}} + \underbrace{396}_{\text{Cuivre.}} = \underbrace{1349}_{\text{Argent.}} + \underbrace{500 + 100 + 396}_{\text{Sulfate de cuivre.}}$$

On voit que dans le sulfate d'argent soumis à l'expérience, et dans le sulfate de cuivre formé, le rapport de l'oxigène de l'oxide à la quantité d'acide est constant.

Ce rapport est celui de 100 à 500.

Dans la réaction précédente, 1349 p. d'argent ont été remplacées par 396 de cuivre ; il s'est formé :

$$500 + 100 + 396 = 996 \text{ de sulfate de cuivre.}$$

Lorsqu'on introduit dans le sulfate de cuivre du cadmium, ce métal précipite le cuivre et produit du sulfate de cadmium. Il se fait encore dans ce cas une simple substitution d'un métal à un autre ; l'acide sulfu-

rique ne s'élimine pas ; il ne se dégage pas d'oxigène ; le sulfate de cadmium qui s'est formé peut donc être représenté par $500 + 100 + Cd$. On constate dans ce nouveau sel le rapport de 100 à 500 entre l'oxigène de l'oxide et le poids total de l'acide. L'expérience nous apprenant que le poids du cadmium remplaçant le cuivre est de 697, on peut représenter le nouveau sel par :

$$500 + 100 + 697 = 1297 \text{ de sulfate de cadmium.}$$

Enfin, le sulfate de cadmium lui-même peut être décomposé par le zinc. Cette décomposition est aussi simple que les précédentes : le cadmium se dépose, et il se forme du sulfate de zinc. Le seul élément séparé du sel étant le cadmium, on peut établir l'égalité suivante :

$$\underbrace{500 + 100 + \overbrace{697}^{\text{Cadmium.}}}_{\text{Sulfate de cadmium.}} + \overbrace{406}^{\text{Zinc.}} = \overbrace{697}^{\text{Cadmium.}} + \underbrace{500 + 100 + 406}_{\text{Sulfate de zinc.}}$$

Dans le sulfate de zinc, le rapport de 100 à 500 entre l'oxigène de l'oxide et le poids de l'acide se trouve donc constaté de nouveau.

Les quantités pondérales de métaux qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines, représentent précisément les équivalents des métaux.

Ainsi 1349 d'argent, 396 de cuivre, 697 de cadmium, 406 de zinc, sont les *équivalents* mêmes de ces métaux.

On a vu que, dans les sulfates, il existe un rapport constant entre l'oxigène de l'oxide et le poids de l'acide ; cette loi s'étend aux autres classes de sels.

Ainsi, l'azotate d'argent pourra être décomposé par le cuivre comme le sulfate d'argent ; l'azotate de cuivre sera décomposé par le cadmium et l'azotate de cadmium le sera par le zinc. On observe dans ces différents azotates un rapport constant entre l'oxigène de la base et la quantité d'acide azotique, qui sera celui de 100 à 675.

La loi de Richter s'étend à toutes les classes de sels et peut être formulée ainsi :

Pour les sels d'un même genre, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxigène de la base.

Le tableau suivant donne quelques uns de ces rapports, M étant un métal quelconque :

$500 + 100 + M$ = un sulfate neutre ;
$675 + 100 + M$ = un azotate neutre ;
$275 + 100 + M$ = un carbonate neutre ;
$450 + 100 + M$ = un oxalate neutre ;
$943 + 100 + M$ = un chlorate neutre ;
$1143 + 100 + M$ = un perchlorate neutre ;
$2086 + 100 + M$ = un iodate neutre.

Si tous les métaux pouvaient se précipiter successivement de leurs dissolutions salines, les quantités de ces métaux qui se substitueraient les uns aux autres représenteraient leurs équivalents.

Mais ces substitutions n'ayant lieu que pour un certain nombre de métaux, nous aurons à indiquer plus loin les méthodes servant à fixer les équivalents de ceux des métaux qui ne se précipitent pas de leurs dissolutions salines.

OBSERVATIONS DE BERGMANN RELATIVES AUX ÉQUIVALENTS.

Bergmann s'est occupé, ainsi que Richter et Wenzel, de la précipitation des métaux les uns par les autres et des phénomènes relatifs à la conservation de la neutralité des sels après leur décomposition mutuelle.

Mais ses analyses, manquant parfois d'exactitude, ne lui permirent pas de poser la loi que l'on doit à Wenzel.

Les travaux de Bergmann n'en ont pas moins une importance réelle au point de vue de la statique et de l'analyse chimiques. C'est lui qui le premier a eu l'idée de déterminer le poids d'un corps en le faisant entrer dans une combinaison dont le poids était d'une évaluation facile et la composition connue.

Ainsi, d'après les observations de Bergmann, il a été permis d'apprécier la proportion d'acide sulfurique en combinant cet acide à la barite et en déterminant le poids de sulfate de barite formé.

LOI DE BERZÉLIUS.

Richter établissait pour les sels d'un même genre un rapport constant entre l'acide et l'oxigène de la base; démontrant que dans la substitution d'un métal par un autre, la neutralité du sel n'était pas altérée.

Sa loi ne s'appuyait pas sur l'analyse des acides et des bases qui entrent dans les sels.

M. Berzélius, dans le cours de ses longues recherches, se proposant de dresser le tableau complet des équivalents de tous les corps simples, détermina le rapport qui existe dans les sels, entre l'oxigène des bases et l'oxigène des acides. Il soumit toutes les bases et tous les acides à une série d'analyses pour évaluer la proportion d'oxigène que ces composés contiennent, et découvrit la loi suivante, qui porte le nom de cet illustre chimiste :

Dans les oxisels, il existe toujours un rapport simple entre l'oxigène de l'oxide et l'oxigène de l'acide.

Dans les sulfates, le rapport de l'oxigène de la base à l'oxigène de l'acide est de. . . . . 1 : 3

Dans les azotates, il est de. . . . . 1 : 5

Dans les carbonates. . . . . 1 : 2

Dans les oxalates	1 : 3
Dans les chlorates	1 : 5
Dans les perchlorates	1 : 7
Dans les iodates	1 : 5
Dans les periodates	1 : 7
Dans les bromates	1 : 5
Dans les acétates	1 : 3
Dans les azotites	1 : 3

LOI DE DALTON.

Vers l'année 1807, Dalton, chimiste anglais, publia un ouvrage ayant pour titre : *Nouveau système de philosophie chimique*, dans lequel il exposa une théorie complète des proportions chimiques.

Il établit dans cet ouvrage la loi des *proportions multiples* qui peut être formulée ainsi :

Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, l'un d'eux étant pris pour unité, les quantités de l'autre seront entre elles en rapport simple dans les divers composés.

En représentant le premier corps par A et le second par B, les autres composés formés par les deux mêmes corps seront exprimés par A + 2B, A + 3B, A + 4B, etc.

EXPÉRIENCES DE WOLLASTON.

La théorie de Dalton fut bientôt confirmée par les expériences d'un autre chimiste anglais, Wollaston, qui analysa très exactement les différentes combinaisons que l'acide oxalique forme avec la potasse.

Wollaston démontra que, dans ces sels, les proportions d'acide qui s'ajoutent à une quantité constante de potasse, sont rigoureusement entre elles comme les nombres 1, 2, 4.

Il prouva également que, dans les deux combinaisons de l'acide sulfurique avec la potasse, les quantités d'acide sont entre elles comme les nombres 1 et 2.

Les proportions multiples s'étendent à toutes les classes de combinaisons ; les oxides, les sulfures, les chlorures, etc., offrent de nombreux exemples des règles posées par Dalton.

LOI DE M. GAY-LUSSAC.

M. Gay-Lussac a démontré que les gaz se combinent toujours de telle sorte que leurs volumes se trouvent en rapport simple ; et que si le produit de la combinaison est gazeux ou volatil, il existe aussi un rapport simple entre son volume et celui qu'occupaient les gaz avant leur combinaison.

Nous donnons ici quelques applications de la loi de M. Gay-Lussac :

2 vol. d'azote et 1 vol. d'oxigène = 2 vol. de protoxide d'azote ;
2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxigène = 4 vol. de bi-oxide d'azote ;
2 vol. d'azote et 4 vol. d'oxigène = 4 vol. d'acide hypo-azotique ;
2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxigène = 2 vol. de vapeur aqueuse ;
6 vol. d'hydrogène et 2 vol. d'azote = 4 vol. d'ammoniaque ;
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. de chlore = 4 vol. d'acide chlorhydrique ;
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. vap. d'iode = 4 vol. d'acide iodhydrique,
2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxigène = 2 vol. d'acide hypochloreux ;
2 vol. de chlore et 4 vol. d'oxigène = 4 vol. d'acide hypochlorique.

Les gaz en s'unissant ne produisent jamais un composé dont le volume soit plus considérable que leur propre volume.

Des rapports aussi simples que ceux indiqués dans le tableau ci-dessus s'observent dans le plus grand nombre des cas où les gaz et les vapeurs se combinent ; toutefois, la loi de M. Gay-Lussac présente quelques exceptions qui, du reste, sont en petit nombre, et ne diminuent en rien son importance dans les applications qu'on en peut faire aux équivalents chimiques.

LOI DE DULONG ET PETIT.

On a donné le nom de chaleur spécifique d'un corps à la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de l'unité de poids de ce corps.

On prend pour unité de chaleur, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de l'unité du poids de l'eau.

Supposons, par exemple, que l'on trouve dans la table qui représente la chaleur spécifique des différents corps, que la chaleur spécifique du mercure est 1/30 ; cela veut dire que pour élever d'un degré la température d'un kilogramme de mercure, il faut trente fois moins de chaleur que pour élever d'un degré la température d'un kilogramme d'eau.

L'expérience a démontré que les différents corps possèdent des chaleurs spécifiques différentes ; mais MM. Dulong et Petit ont prouvé qu'il faut employer la même quantité de chaleur pour élever d'un degré des quantités des différents corps proportionnelles aux poids atomiques (1).

Si, par exemple, on prend 200 de soufre (poids atomique du soufre) et 1294 de plomb (poids atomique du plomb), on trouve que pour élever d'un degré 200 de soufre, il faut :

(1) Les poids atomiques qui sont admis par plusieurs chimistes se confondent le plus souvent avec les poids des équivalents, et la loi de Dulong et Petit est alors applicable aux équivalents. Quelquefois cependant les poids atomiques sont des multiples ou des sous-multiples des équivalents : ainsi, les poids atomiques de l'hy-

$$200 \times \underbrace{0{,}2025}_{\text{chaleur spécifique du soufre.}} = 40{,}5 \text{ unités de chaleur,}$$

et pour élever d'un degré la température de 1294 de plomb, il faut :

$$1294 \times \underbrace{0{,}0314}_{\text{chaleur spécifique du plomb.}} = 40{,}6 \text{ unités de chaleur.}$$

MM. Dulong et Petit ont donc été conduits à établir la loi suivante : *Le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique est un nombre constant ; la chaleur spécifique des atomes des corps simples est donc constante pour tous.*

Le produit des chaleurs spécifiques par les poids atomiques n'est pas rigoureusement le même pour tous les corps simples, il varie pour quelques uns de 38 à 42, c'est-à-dire de quantités beaucoup plus grandes que celles qui peuvent être dues à des erreurs d'observation ; mais comme les poids atomiques des substances simples qui ont donné lieu à ces variations diffèrent de 200 à 1400, il paraît certain, ainsi que l'a fait observer M. Regnault, que la loi de Dulong et Petit doit être adoptée, sinon comme absolue, au moins comme très rapprochée de la vérité.

Les relations qui existent entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques des corps composés, sont soumises à des lois qui ont été découvertes par M. Regnault.

Ces lois peuvent s'exprimer ainsi :

1° *La chaleur spécifique des alliages, à une distance un peu grande de leur point de fusion, est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui les composent ;*

2° *Dans tous les corps composés, de même composition atomique et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids atomiques.*

Si les lois qui précèdent ne sont pas toujours rigoureuses, cela tient à des circonstances différentes qui ont été surtout signalées par M. Regnault, dans un travail important dont nous reproduirons ici la partie relative aux causes qui tendent à faire varier la chaleur spécifique d'un même corps.

« La capacité calorifique des corps se compose de leur chaleur spéci-» fique proprement dite, et de la chaleur que ces corps absorbent à l'état » de chaleur latente, en augmentant de volume. Le résultat donné par

drogène, du chlore, du brome, de l'iode, de l'azote, sont la moitié des poids que nous avons adoptés pour représenter les équivalents de ces mêmes corps.

Pour ces cas particuliers, quoique la loi de Dulong et Petit ne soit plus applicable aux équivalents, il existe encore un rapport très simple entre la chaleur spécifique des atomes et celle des équivalents.

» l'expérience est donc un résultat complexe, dans lequel, heureuse-
» ment, la chaleur spécifique proprement dite domine assez pour que la
» loi élémentaire ne soit pas complétement voilée.

» Dans nos expériences, nous déterminons les capacités calorifiques de
» tous les corps entre les mêmes limites de température; ces limites oc-
» cupent nécessairement des positions très diverses sur l'échelle thermo-
» métrique de chaque substance. Il est probable que pour avoir des nom-
» bres tout à fait comparables pour les chaleurs spécifiques de deux
» corps, il faudrait prendre ces chaleurs spécifiques à des points très dif-
» férents de l'échelle du thermomètre à mercure; par exemple, les prendre
» pour les températures auxquelles ces corps présentent la plus grande
» analogie dans leurs propriétés physiques et chimiques, l'isomorphisme
» le plus complet.

» Nous voyons en effet souvent un corps composé, doué d'un isomor-
» phisme chimique parfait à une certaine température avec un certain
» corps, présenter à une autre température un isomorphisme tout aussi
» parfait avec un troisième.

» Aussi, pour ne citer qu'un exemple bien connu, le sulfate de man-
» ganèse cristallise à une température inférieure à 6° avec 7 équivalents
» d'eau dans une forme identique avec le sulfate de fer cristallisé à la
» température ordinaire; à tel point qu'un cristal de sulfate de fer con-
» tinue à se développer d'une manière régulière, si on le maintient plongé
» dans une dissolution saturée de sulfate de manganèse au-dessous de 6°.
» La dissolution de ce même sulfate de manganèse donne des cristaux
» avec 5 atomes d'eau, et d'une forme tout à fait incompatible avec la pre-
» mière, quand elle est maintenue à une température comprise entre 7 et 20°.

» Dans cette nouvelle forme, le sulfate de manganèse est isomorphe
» avec le sulfate de cuivre cristallisé à la température ordinaire.

» Enfin, entre 20 et 30° le sulfate de manganèse cristallise avec 4 équi-
» valents d'eau. Sa forme cristalline, différente des deux premières, est
» maintenant identique avec celle du sulfate de fer cristallisé à 80°.

» Les isomorphismes chimiques d'un même corps peuvent donc changer
» complétement avec la température. Cette circonstance doit nécessaire-
» ment exercer une influence sensible sur les variations des chaleurs
» spécifiques, la loi précédente paraissant s'appliquer d'autant plus rigou-
» reusement à deux substances, que leur isomorphisme est plus parfait.

» Les corps qui se ramollissent entre les limites de température pour
» lesquelles on détermine leur chaleur spécifique renferment, outre leur
» chaleur spécifique et leur chaleur latente de dilatation, une portion
» notable de leur chaleur de fusion ou de désagrégation.

» Cette fusion lente et progressive des corps qui passent par l'état de
» mollesse, rend très incertaine la détermination de chaleur latente qui
» est propre au changement d'état.

» Certains corps, principalement des oxides, prennent dans la nature, » ou par une forte calcination, un grand état d'agrégation qui corres- » pond toujours à une diminution notable dans leur chaleur spécifique. » La nature chimique des corps subit ainsi souvent une altération com- » plète. Le corps dont les propriétés basiques ou acides étaient très » prononcés avant le changement d'état, devient quelquefois complète- » ment indifférent. Il n'est pas étonnant qu'un changement aussi com- » plet dans les propriétés physiques et chimiques en amène un tellement » grand dans la chaleur spécifique du corps, que celui-ci sorte de la » classe dans laquelle il devait se trouver naturellement par sa formule. »

La chaleur spécifique des corps étant souvent utile à connaître, nous donnerons ici un tableau des chaleurs spécifiques d'un grand nombre de corps simples et composés.

Tableau des chaleurs spécifiques d'après M. Regnault.

Fer	0,11379	Alliage 1 éq. de plomb, 1 éq. antimoine	0,03880
Zinc	0,09555	Alliage 1 éq. bismuth, 1 éq. étain	0,04000
Cuivre	0,09515	Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain	0,04504
Argent	0,05701	Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain, 1 éq. antimoine	0,04621
Arsenic	0,08140	Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain, 1 éq. antimoine, 2 éq. zinc	0,05657
Plomb	0,03140	Alliage 1 éq. plomb, 2 éq. étain, 1 éq. bismuth	0,04476
Bismuth	0,03084	Alliage 1 éq. plomb, 2 éq. étain, 2 éq. bismuth	0,06082
Antimoine	0,05077	Alliage 1 éq. mercure, 1 éq. étain	0,07294
Étain des Indes	0,05623	Alliage 1 éq. mercure, 2 éq. étain	0,06591
Étain anglais	8,05695	Alliage 1 éq. mercure, 1 éq. plomb	0,03827
Nickel	0,10863	Protoxide de plomb en poudre	0,05118
Cobalt	0,10696	Protoxide de plomb fondu	0,05089
Platine laminé	0,03243	Protoxide de manganèse	0,15701
Platine en mousse	0,03293	Oxide de cuivre	0,14291
Palladium	0,05927	Oxide de Nickel	0,16234
Or	0,03244	Magnésie	0,24394
Soufre	0,20259	Colcothar peu calciné	0,17569
Acier Haussmann	0,11848	Colcothar calciné une se-	
Fine-métal	0,12728		
Fonte de fer blanche de Bourg	0,12983		
Charbon	0,24111		
Manganèse très carburé	0,14411		
Mercure	0,03332		
Alliage 1 éq. de plomb et 1 éq. d'étain	0,04073		
Alliage 1 éq. de plomb et 2 éq. étain	0,04506		
Oxide de zinc	0,12480		
Peroxide de fer (fer oligiste)	0,16695		

conde fois.	0,17167
Colcothar fortement calciné. .	0,16921
Colcothar fortement calciné une seconde fois.	0,16707
Acide arsénieux.	0,12786
Oxide de chrome.	0,17960
Oxide de bismuth	0,06053
Oxide d'antimoine.	0,09009
Alumine (corindon).	0,19762
Saphir.	0,21732
Acide stannique.	0,09326
Acide stannique artificiel. . .	0,17164
Acide stannique (rutile) . . .	0,17032
Acide antimonieux.	0,09535
Acide tungstique.	0,07983
Acide molybdique.	0,13240
Acide silicique.	0,19132
Acide borique.	0,23743
Oxide de fer magnétique . .	0,16780
Protosulfure de fer.	8,13570
Sulfure de nickel.	0,12813
Sulfure de zinc.	0,12303
Sulfure de plomb.	0,05086
Sulfure de mercure	0,05117
Protosulfure d'étain.	0,08365
Sulfure d'antimoine	0,08403
Sulfure de bismuth	0,06002
Bisulfure de fer.	0,13009
Bisulfure d'étain.	0,11932
Sulfure de cuivre	0,12118
Sulfure d'argent.	0,07460
Pyrite magnétique.	0,16023
Chlorure de sodium.	0,21401
Chlorure de potassium . . .	0,17295
Protochlorure de mercure . .	0,05205
Protochlorure de cuivre. . .	0,13827
Chlorure d'argent.	0,09109
Chlorure de barium	0,08957
Chlorure de strontium. . . .	0,11990
Chlorure de calcium.	0,16420
Chlorure de magnésium. . .	0,19460
Chlorure de plomb.	0,06641
Protochlorure de mercure. .	0,06889
Chlorure de zinc	0,13618
Perchlorure d'étain	0,10161
Chlorure de manganèse. . .	0,14255
Chloride d'étain	0,14759
Fluorure de calcium.	0,21492
Nitrate de potasse	0,23875
Nitrate de soude.	0,27821
Nitrate d'argent	0,14352
Nitrate de barite	0,15228
Chlorate de potasse	0,20956
Phosphate de potasse. . . .	0,19102
Phosphate de soude	0,22833
Phosphate de plomb.	0,08208
Phosphate de plomb.	0,07982
Arséniate de potasse.	0,15631
Arséniate de plomb	0,07280
Sulfate de potasse.	0,19010
Sulfate de soude.	0,23115
Sulfate de barite.	0,11285
Sulfate de strontiane.	0,14279
Sulfate de plomb.	0,08723
Sulfate de chaux.	0,19656
Sulfate de magnésie.	0,22159
Chromate de potasse.	0,18500
Bichromate de potasse. . . .	0,18937
Borate de potasse	0,21975
Borate de soude.	0,23823
Borate de plomb.	0,11409
Borate de potasse	0,20478
Borate de soude.	0,25709
Borate de plomb.	0,09046
Carbonate de potasse	0,21623
Carbonate de soude	0,27275
Carbonate de chaux (spath d'Islande).	0,20858
Aragonite	0,20850
Marbre saccharoïde gris . . .	0,20989
Craie blanche	0,21485
Carbonate de barite	0,11038
Carbonate de strontiane. . .	0,14483
Carbonate de fer.	0,19345
Carbonate de plomb.	0,08596
Dolomie.	0,21743
Noir animal	0,26085
Charbon de bois.	0,24150
Coke du cannel-coal.	0,20307
Coke de la houille	0,20085
Charbon de l'anthracite du pays de Galles.	0,20172
Charbon de l'anthracite de Philadelphie.	0,20100
Graphite naturel.	0,20187
Graphite des hauts fourneaux.	0,49702
Graphite des cornues du gaz.	0,20360
Diamant.	0,14687

A ces nombres nous en ajouterons d'autres qui peuvent être utiles dans les applications.

Chaux vive	0,2169	Laplace et Lavoisier.
Huile d'olive	0,3096	
Acide sulfurique (densité 1,87)	0,3346	
Acide nitrique (densité 1,30)	0,6614	
Vinaigre	0,920	Dalton.
Acide hydrochlorique	0,600	
Alcool (densité 0,81)	0,700	
Alcool (densité 0,793)	0,622	
Ether sulfurique (densité 0,76)	0,660	
Éther sulfurique (densité 0,715)	0,520	Despretz.
Essence de térébenthine (densité 0,872)	0,472	
Bois de pin	0,650	Mayer.
Bois de chêne	0,570	
Bois de poirier	0,500	
Flint-glass	0,490	Dalton.
Chlorure de sodium	0,230	
Fer de 0 à 100	0,1098	Petit et Dulong.
Fer de 0 à 200	0,1150	
Fer de 0 à 300	0,1218	
Fer de 0 à 350	0,1255	
Glace et neige	0,513	Desains.

LOI DE L'ISOMORPHISME.

On doit à M. Mitscherlich une loi qui est quelquefois d'un grand secours pour la détermination des équivalents; cette loi porte le nom d'*isomorphisme*.

M. Gay-Lussac avait reconnu que l'alun à base de potasse et l'alun à base d'ammoniaque cristallisaient ensemble sans que la forme de leurs cristaux fût altérée, et qu'en portant alternativement un cristal d'alun dans les dissolutions de ces sels, le cristal continuait à grossir sans éprouver de modification dans sa forme.

M. Beudant publia dans le même temps plusieurs observations constatant des phénomènes du même ordre.

M. Mitscherlich examina plus tard la composition et la forme cristalline d'un grand nombre de corps, et établit la loi de l'*isomorphisme*, qui peut être exprimée ainsi :

Les corps isomorphes sont ceux qui cristallisent de la même manière et qui peuvent se remplacer dans un même cristal, sans en modifier la forme fondamentale, bien que les angles éprouvent de légères altérations dans leurs valeurs.

Les composés isomorphes ont une composition semblable, et sont en général formés du même nombre d'équivalents.

On comprendra maintenant comment l'isomorphisme est employé pour déterminer l'équivalent de certains corps. Supposons, en effet, qu'il s'agisse de fixer la formule de l'alumine, c'est-à-dire de trouver le nombre d'équivalents d'oxigène et d'aluminium contenu dans cet oxide.

L'alumine est isomorphe avec le sesqui-oxide de fer, dont la formule est Fe^2O^3.

On doit donc considérer ces deux oxides comme présentant une composition analogue, et regarder l'alumine comme formée de deux équivalents de métal et trois équivalents d'oxigène Al^2O^3.

Il sera ensuite facile de déduire l'équivalent de l'aluminium de l'analyse de cet oxide.

Dans l'alun ordinaire, qui est un sulfate double de potasse et d'alumine, on peut remplacer l'aluminium par du fer, du manganèse ou du chrome, sans changer le rapport des éléments de ce sel ni sa forme cristalline, et l'on en conclut que la constitution des aluns de fer, de manganèse, de chrome, est la même. Si donc on connaît la formule de l'un des oxides qui forment de l'alun en s'unissant à l'acide sulfurique et au sulfate de potasse, on en peut conclure que les formules des trois autres oxides sont semblables. Aussi tous les chimistes s'accordent-ils à considérer les quatre oxides précédents comme formés de deux équivalents de métal et de trois équivalents d'oxigène. Ces formules étant une fois établies, les analyses des oxides permettent de calculer l'équivalent du métal qu'ils contiennent.

Toutefois, les corps qui affectent la même forme n'ont pas toujours une constitution semblable, et il existe quelques substances de composition différente qui cristallisent de la même manière.

Enfin certains corps pouvant, comme le carbonate de chaux, l'acide arsénieux, l'oxide d'antimoine, etc., affecter deux ou plusieurs formes incompatibles, ce qui constitue le *dimorphisme*, on ne saurait nier que les inductions relatives à la constitution des corps, tirées de leur forme cristalline, n'aient perdu une partie de leur importance.

Nous avons à indiquer maintenant comment on détermine les principaux équivalents des corps simples.

DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES.

On a vu que l'on peut fixer les équivalents de certains corps simples, des métaux par exemple, en évaluant les quantités pondérales de ces corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines sans altérer leur neutralité.

Il existe encore d'autres méthodes pour déterminer les équivalents des corps simples :

L'expérience a démontré que 100 parties d'oxigène forment des oxides avec les quantités de métaux dont les noms suivent :

100 d'oxigène + 1349 d'argent = l'oxide d'argent;
100 — + 250 de calcium = la chaux;
100 — + 158 magnésium = la magnésie;
100 — + 489 potassium = la potasse;
100 — + 858 barium = la barite;
100 — + 1294 plomb = l'oxide de plomb.

En cherchant la quantité de soufre nécessaire pour former un sulfure avec l'un de ces métaux, avec 1349 d'argent, par exemple, on voit qu'il en faut 200.

Ces 200 parties de soufre s'uniront également à :

250 de calcium pour produire le sulfure de calcium;
158 de magnésium — — de magnésium;
489 de potassium — — de potassium;
858 de barium — — de barium.

On en conclut que les quantités des divers métaux qui s'unissent à 100 p. d'oxigène sont les mêmes que celles qui se combinent à 200 p. de soufre, pour produire des séries parallèles d'oxides et de sulfures métalliques.

L'équivalent de l'oxigène étant 100, celui du soufre sera donc 200.

On détermine de la même manière les équivalents du chlore, du brome, de l'iode.

1349 d'argent prennent 443 de chlore pour se changer en chlorure, 1000 de brome et 1586 d'iode pour produire le bromure et l'iodure d'argent.

Ces mêmes quantités de chlore, de brome, d'iode, se combinent également avec :

158 de magnésium;
489 de potassium;
858 de barium;
1294 de plomb.

Pour remplacer 100 d'oxigène, il faut donc 443 de chlore, 1000 de brome, 1586 d'iode.

Ces quantités s'*équivalent* dans les combinaisons chimiques, et représentent les *équivalents* de chlore, de brome, d'iode.

On peut donc dire d'une manière générale que les équivalents des métalloïdes sont les quantités pondérales de ces corps qui peuvent remplacer 100 p. d'oxigène. Ce nombre a été choisi arbitrairement pour représenter l'équivalent d'oxigène; on s'en sert comme d'une unité à laquelle on rapporte les poids de tous les autres équivalents.

On déterminera les équivalents des métaux, en appréciant par l'analyse les quantités pondérales des métaux qui se combinent à 100

d'oxigène, à 443 de chlore, à 200 de soufre, etc., pour former des oxides, des chlorures, des sulfures.

On peut donc obtenir à l'aide de la méthode que nous venons d'indiquer un certain nombre d'équivalents de corps simples, et former le tableau suivant:

NOMS.	SYMBOLE.	POIDS DE L'ÉQUIVALENT.
Oxigène.	O.	100
Soufre.	S.	200
Chlore.	Cl.	443
Brome.	Br.	1000
Iode.	I.	1586
Argent.	Ag.	1349
Calcium.	Ca.	250
Potassium.	K.	489
Barium.	Ba.	858
Plomb.	Pb.	1294

Si les corps simples ne se combinaient entre eux qu'en une seule proportion, ces combinaisons se feraient d'équivalents à équivalents, et il suffirait, pour déterminer les nombres proportionnels, d'apprécier les quantités pondérales des corps qui se remplacent mutuellement dans les divers composés.

Mais les corps s'unissant en plusieurs rapports, un équivalent d'un corps simple peut être remplacé dans une combinaison par deux ou plusieurs équivalents d'un autre corps simple. Ainsi, l'équivalent d'oxigène contenu dans la potasse KO sera remplacé par 2, 3, 4, 5 équivalents de soufre pour former les sulfures de potassium.

On est convenu alors de prendre, pour équivalent d'un corps, la quantité pondérale de ce corps qui s'unit à un équivalent, c'est-à-dire à 100 d'oxigène pour produire le premier degré d'oxidation. Si l'on se propose de déterminer l'équivalent d'un corps en partant d'un composé qui n'est pas un oxide, on prend, pour équivalent du corps, la quantité pondérale qui peut remplacer 100 d'oxigène pour former le premier degré de combinaison.

Ainsi, la quantité de soufre qui forme, avec le potassium, le premier sulfure de potassium étant 200, ce nombre exprime l'équivalent du soufre.

L'eau étant le premier degré d'oxidation de l'hydrogène est considérée comme formée d'un équivalent d'hydrogène et d'un équivalent d'oxigène. Sa formule est HO.

Elle est formée de 88,889 d'oxigène, et de 11,111 d'hydrogène.

Cette composition donne l'équivalent de l'hydrogène, qui est représenté par le poids même de cet élément uni dans l'eau à 100 d'oxigène.

On pose donc la proportion suivante:

88,889 : 11,111 :: 100 : x.
x = 12,50.

12,50 est donc la quantité d'hydrogène qui s'unit à 100 d'oxigène pour produire l'eau, et représente l'équivalent de l'hydrogène

L'oxide de zinc contient 80,26 de ce métal, et 19,74 d'oxigène. On le considère comme formé d'un équivalent de chaque élément, et on lui donne la formule ZnO. L'équivalent du zinc se déduit donc de la proportion suivante :

19,74 : 80,26 :: 100 : x.
x = 406,5.

La détermination de l'équivalent d'un corps tirée de son premier degré de combinaison avec l'oxigène, peut présenter certaines difficultés que nous allons indiquer.

Tel oxide considéré, dans l'état actuel de la science, comme étant le premier degré de combinaison d'un métal M avec l'oxigène, deviendrait le second oxide dans le cas où l'on découvrirait un oxide moins oxigéné que celui qui a servi à la détermination de l'équivalent du métal M.

Ainsi, l'oxide d'argent qu'on obtient en dissolvant l'argent dans l'acide azotique, et précipitant la dissolution par la potasse, a été longtemps considéré comme le premier degré d'oxidation de l'argent, et a pu servir d'abord à la détermination de l'équivalent de ce métal.

Cet oxide AgO est formé de 6,89 d'oxigène et de 93,11 d'argent, d'où l'on a déduit l'équivalent de l'argent par la proportion suivante :

6,90 : 93,10 :: 100 : x.
x = 1349.

Mais M. Wœhler a trouvé un nouveau degré d'oxidation de l'argent moins élevé que le précédent, et formé de 3,574 d'oxigène et de 96,436 d'argent.

Pour déduire l'équivalent de l'argent de son premier degré d'oxidation, il faudrait changer l'équivalent 1349, et partant de l'oxide de M. Wœhler, qui est formé de 3,574 d'oxigène, et de 96,436 de métal, l'équivalent de l'argent serait donné par la proportion suivante :

3,574 : 96,436 :: 100 : x;
d'où x = 2698,26.

L'oxide d'argent de M. Wœhler serait donc représenté par la formule AgO (Ag = 2698,26).

Il faudrait alors changer la formule donnée à l'oxide d'argent ordinaire, et l'équivalent 1349 de l'argent qui en avait été déduit.

Cet équivalent deviendrait 1349 × 2 = 2698. Ce nombre exprime la quantité de métal qui s'unit à 200 d'oxigène pour produire l'oxide ordi-

naire; les deux oxides d'argent seraient donc représentés par les formules suivantes :

AgO = sous-oxide de M. Woehler.
AgO^2 = oxide ordinaire.

Ainsi, en déduisant rigoureusement les équivalents des métaux des premiers degrés de combinaison des oxides avec l'oxigène, on serait exposé à modifier ces équivalents, s'il arrivait que des découvertes ultérieures fissent connaître des oxides moins oxigénés que ceux qui ont été considérés jusqu'alors comme des protoxides.

On serait de plus conduit à représenter les oxides par des formules qui n'expriment pas leurs équivalents. Ainsi AgO^2 (l'argent étant représenté par 2698) exigerait pour sa saturation 500×2 d'acide sulfurique ou 675×2 d'acide azotique : on sait que les bases ordinaires se combinent seulement à 500 d'acide sulfurique et 675 d'acide azotique pour former des sels neutres.

Ce que nous venons de dire pour l'argent est applicable à d'autres métaux : ainsi, les équivalents du plomb, du cuivre et du mercure ont été déduits du second degré de combinaison de ces métaux avec l'oxigène; on a représenté les protoxides par les formules Pb^2O — Cu^2O — Hg^2O, et les deutoxides par PbO — CuO — HgO.

Les protoxides Ag^2O, Pb^2O, Cu^2O, Hg^2O, se dédoublant facilement en métaux et en bi-oxides, peuvent être assimilés aux sous-oxides : les équivalents des métaux qu'ils contiennent ont donc été tirés de leur second degré d'oxidation.

Pour achever de démontrer que le premier degré de combinaison d'un corps avec l'oxigène ne peut pas servir dans tous les cas à déterminer l'équivalent de ce corps, nous prendrons un exemple dans lequel ce mode de détermination conduirait à un résultat inadmissible, puisqu'il tendrait à éloigner deux corps, le chlore et l'iode, qui se rapprochent par toutes les analogies chimiques.

Le premier degré de combinaison du chlore avec l'oxigène est l'acide hypochloreux ClO. Cet acide contient 18,408 d'oxigène et 81,592 de chlore; on déduit de là l'équivalent du chlore par la proporton suivante :

$$\underbrace{18{,}408}_{\text{Oxigène.}} : \underbrace{81{,}592}_{\text{Chlore.}} :: \underbrace{100}_{\text{Equivalent de l'oxigène.}} : x.$$

$$x = 443.$$

L'acide iodique, considéré comme le premier degré de combinaison de l'iode avec l'oxigène, se trouverait représenté par la formule IO.

L'analyse démontre que cet acide contient 23,969 d'oxigène et 76,031 d'iode.

On déduit alors l'équivalent de l'iode de la proportion suivante :

$$23{,}969 : 76{,}031 :: 100 : x.$$
$$x = 317{,}20.$$

Le chlore et l'iode produisent avec l'hydrogène deux hydracides qui ont entre eux une grande analogie et que l'on doit représenter par des formules correspondantes.

L'acide chlorhydrique étant formé de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50 et de 1 équivalent de chlore = 443,20 et représenté par la formule HCl, on doit croire que l'acide iodhydrique aura aussi pour formule HI.

Cependant l'analyse démontre que l'acide iodhydrique est formé de 12,50 d'hydrogène et de 1586,00 d'iode. Or 1586,00 est un nombre cinq fois plus considérable que 317,20 représentant par hypothèse l'équivalent de l'iode.

L'acide iodhydrique aurait donc pour formule HI^5. Cette formule s'éloigne complétement de la formule HCl qui représente l'acide chlorhydrique.

Dans cette hypothèse, les iodures seraient représentés par MI^5 tandis que les chlorures ont pour formule générale MCl.

Pour rétablir l'analogie qui doit exister entre les formules représentant des composés correspondants dans les séries de l'iode et du chlore, il a suffi d'admettre que l'acide iodique, se rapprochant par toutes ses propriétés de l'acide chlorique et se produisant dans les mêmes circonstances, devait avoir la même composition : l'acide chlorique étant représenté par la formule ClO^5, l'acide iodique devait être IO^5.

L'équivalent de l'iode a été déduit alors de la proportion suivante :

$$23{,}969 : 76{,}031 :: 500 : x.$$
$$x = 1586.$$

On aurait pu aussi tirer l'équivalent de l'iode des analyses de l'acide iodhydrique et de l'iodure de potassium, en considérant comme équivalent de l'iode la quantité de ce métalloïde qui se combine à 12,50 d'hydrogène pour former l'acide iodhydrique ou à 490 de potassium pour former l'iodure de potassium : on aurait trouvé également le nombre 1586.

En prenant pour équivalent de l'iode le nombre 1586, l'acide iodhydrique devient HI, les iodures sont représentés par MI et correspondent à l'acide chlorhydrique HCl et aux chlorures MCl.

Ainsi, pour obtenir un équivalent de l'iode répondant aux analogies qui existent entre ce métalloïde et le chlore, il a fallu supposer que l'acide iodique correspondait à l'acide chlorique et se trouvait être le cinquième degré de combinaison de l'iode avec l'oxigène, représenté par la formule IO^5.

Cette hypothèse permettait de croire que l'on découvrirait bientôt des

combinaisons d'iode et d'oxigène représentées par les formules IO — IO^2 — IO^3 — IO^4 — IO^5 — IO^7 complétant l'analogie qui doit exister entre les combinaisons oxigénées du chlore et de l'iode.

Cette prévision s'est confirmée déjà en partie : l'on connaît un acide hepta-iodique IO^7 et deux autres acides IO^3 — IO^4 dont l'existence a été récemment signalée par M. Millon.

Avant de déduire les équivalents de l'analyse des corps composés, on doit donc déterminer d'abord leur formule.

La formule d'un corps se fixe en général à l'aide des analogies chimiques ou de considérations déduites de l'isomorphisme.

Le mode de détermination de l'équivalent de l'aluminium que nous choisirons pour exemple indique tout le parti que l'on peut tirer de l'isomorphisme.

M. Gay-Lussac, considérant l'alumine comme le premier degré de combinaison de l'aluminium avec l'oxigène, a donné d'abord à cette base la formule AlO ; il déduisait de cette formule l'équivalent de l'aluminium représenté par le nombre 113,95 :

$$\underbrace{46{,}74}_{\text{Quantité d'oxigène contenue dans 100 parties d'alumine.}} : \underbrace{53{,}26}_{\text{Quantité d'aluminium contenue dans 100 p. d'alumine.}} :: 100 : x.$$

$$x = 113{,}95.$$

En s'appuyant sur l'isomorphisme, on démontra ensuite que l'alumine était isomorphe avec l'oxide de fer Fe^2O^3 ; ce qui fit donner à l'alumine la formule Al^2O^3.

On dut changer alors l'équivalent de l'aluminium et le déduire de la proportion suivante :

$$46{,}74 : 53{,}26 :: 300 : x.$$
$$x = 341{,}85.$$

Le nombre 341,85 représentant deux équivalents d'aluminium, l'équivalent d'aluminium est 170,92.

Ce dernier équivalent a été définitivement adopté par les chimistes.

Le rapport que l'on observe dans les oxisels entre l'oxigène d'une base et l'oxigène d'un acide, peut servir aussi à déterminer la formule équivalente d'un composé.

Ainsi, le sesqui-oxide de chrome et l'acide chromique contiennent pour la même quantité de métal des proportions d'oxigène qui sont entre elles comme les nombres 1 et 2. Il semblerait qu'on pût en conclure que les formules de ces deux composés sont CrO et CrO^2 : mais dans les chromates la quantité d'oxigène de l'acide chromique est triple de celle de la base ; on représente alors l'acide chromique par la formule CrO^3, l'oxide de chrome devient Cr^2O^3, et cette formule de l'oxide de

chrome s'accorde avec celle qui est déduite de l'isomorphisme de cet oxide avec le sesqui-oxide de fer.

Avant de passer à la détermination numérique des équivalents des principaux corps simples, nous résumerons pour plus de clarté en quelques propositions séparées ce qui tient aux généralités des équivalents ou nombres proportionnels des corps.

I. Par les expériences de Wenzel, de Richter, de Dalton, de Wollaston et de Gay-Lussac, il a été démontré que les corps ne se combinent pas entre eux en toutes proportions, mais que les combinaisons chimiques ont lieu entre des masses constantes qui s'ajoutent les unes aux autres, dans des proportions toujours simples et pouvant se remplacer mutuellement dans les divers composés. On a donné le nom d'*équivalents*, ou *nombres proportionnels*, aux quantités pondérales des différents corps qui se substituent les unes aux autres dans les combinaisons.

II. L'équivalent de l'oxigène ayant été arbitrairement représenté par le nombre 100, on appelle équivalent d'un corps la quantité pondérale de ce corps pouvant remplacer 100 d'oxigène dans les combinaisons.

III. L'équivalent d'un corps simple se déterminerait facilement si ce corps ne se combinait avec l'oxigène qu'en une seule proportion ; il suffirait de faire l'analyse de cette combinaison et de fixer par une simple proportion la quantité du corps qui se combine à 100 d'oxigène. Mais les corps simples se combinent avec l'oxigène en plusieurs proportions.

Les équivalents se déduisent alors en général du premier degré de combinaison avec l'oxigène ou de la combinaison qui présente le plus de fixité.

IV. La première combinaison d'un corps avec l'oxigène n'est pas toujours connue : ainsi pour l'aluminium, l'oxide AlO n'a pas encore été obtenu ; on ne connaît jusqu'à présent que Al^2O^3.

Il faut donc déterminer d'abord la formule des composés qui peuvent servir à fixer les équivalents.

On est guidé dans le choix de ces formules par la loi de l'isomorphisme et l'analogie existant entre certains corps simples qui doit se retrouver dans leurs combinaisons.

V. Les composés oxigénés ne servent pas seuls à fixer les équivalents représentant les quantités de corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons. On comprend que les équivalents du chlore, de l'hydrogène, du soufre, etc., une fois déterminés, ces équivalents pourront servir à fixer ceux des autres corps.

En effet, la quantité de potassium qui se combinera avec un équivalent de chlore pour former le chlorure de potassium, étant précisément celle qui s'unirait à 100 d'oxigène pour produire l'oxide de potassium (po-

tasse), l'analyse du chlorure de potassium pourra servir à fixer l'équivalent du potassium.

La détermination d'un équivalent au moyen d'un chlorure est souvent préférable à celle que donnerait l'analyse d'un oxide, parce qu'un chlorure s'analyse plus exactement qu'un oxide.

Ainsi, dans l'exemple qui vient d'être cité, l'analyse du chlorure de potassium peut servir à déterminer la composition de la potasse beaucoup plus facilement qu'en opérant directement sur cette base pour en séparer les éléments ou en brûlant dans l'oxigène un poids connu de potassium.

La réaction de l'acide chlorhydrique HCl sur la potasse KO donne naissance à de l'eau et à du chlorure de potassium $HCl + KO = HO + KCl$.

Il est donc évident que le chlorure de potassium correspond à l'oxide de potassium, ou, en d'autres termes, qu'un équivalent de chlore remplace un équivalent d'oxigène; si donc on trouve que 490 p. de potassium s'unissent à 443 p. de chlore, on démontre par cela même que ces 490 p. de potassium s'unissent à 100 d'oxigène pour produire la potasse, car 443 p. de chlore sont l'équivalent de 100 d'oxigène.

Équivalent de l'hydrogène.

L'équivalent de l'hydrogène a été déduit par MM. Berzélius et Dulong de deux séries d'expériences qui les ont conduits à des résultats presque identiques.

MM. Berzélius et Dulong ont d'abord déterminé la composition de l'eau en partant de la densité des gaz qui la constituent.

La vapeur aqueuse étant formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxigène, la densité du premier gaz étant de 0,0688 et celle du second de 1,1026, on obtient le nombre proportionnel de l'hydrogène en divisant le poids de 2 volumes d'hydrogène par le poids d'un volume d'oxigène; soit 0,1376 par 1,1026; ce qui donne pour l'équivalent de l'hydrogène le nombre 12,479.

En effet, 1,1026 d'oxigène étant unis dans l'eau à 0,1376 d'hydrogène, ces deux nombres sont entre eux comme les équivalents de l'oxigène et de l'hydrogène :

$$1{,}1026 : 0{,}1376 :: 100 : x.$$
$$x = 12{,}479.$$

Dans la seconde série d'expériences, la détermination de l'hydrogène repose, non plus sur la comparaison des densités de l'oxigène et de l'hydrogène, mais sur la synthèse de l'eau.

MM. Berzélius et Dulong chauffaient un poids connu d'oxide de cuivre dans un courant d'hydrogène, et comparaient la perte d'oxigène qu'é-

On déduit l'équivalent de l'or de la proportion suivante :

$$142{,}9 : 93{,}55 :: 3\text{Hg ou } 3750 : x.$$
$$x = 2454{,}9.$$

Ce nombre 2454,9 représentant deux équivalents d'or, l'équivalent de l'or est donc $\frac{2454{,}9}{2} = 1227{,}45$.

M. Berzélius avait représenté l'équivalent de l'or par 1243,013, parce qu'il supposait que l'équivalent du mercure était de 1265,823; mais ce dernier nombre ayant été remplacé récemment par 1250, l'équivalent de l'or est devenu 1227,75.

Les exemples précédents nous paraissent donner une idée suffisante des méthodes employées pour la détermination numérique des équivalents des corps simples; nous renvoyons, pour plus de détails, au Traité de M. Berzélius, où toutes les questions relatives aux proportions chimiques sont traitées de la manière la plus complète.

HYPOTHÈSE DE PROUT SUR LES ÉQUIVALENTS CONSIDÉRÉS COMME DES MULTIPLES DE L'ÉQUIVALENT DE L'HYDROGÈNE.

Le plus léger de tous les équivalents est celui de l'hydrogène : il est représenté par 12,50, l'oxigène étant 100.

Le docteur Prout, chimiste anglais, annonça le premier que l'équivalent de l'hydrogène était contenu un nombre entier de fois dans les équivalents des autres corps simples.

Pour faire accorder les nombres proportionnels de la plupart des corps simples avec cette hypothèse, Prout corrigeait, d'une manière arbitraire, la plupart des analyses qui avaient servi à fixer les équivalents.

On trouve, dans les tables publiées en 1819 par M. Berzélius, les nombres proportionnels suivants :

Oxigène	=	100,00
Hydrogène	=	12,43
Carbone	=	75,25
Soufre	=	201,16
Arsenic	=	940,77

En divisant ces divers nombres par l'équivalent de l'hydrogène, tel qu'on l'admettait alors, on obtient les quotients suivants :

$$\text{Oxigène} = \frac{100}{12{,}43} = 8{,}04$$
$$\text{Carbone} = \frac{75{,}25}{12{,}43} = 6{,}05$$
$$\text{Soufre} = \frac{201{,}16}{12{,}43} = 16{,}18$$
$$\text{Arsenic} = \frac{940{,}77}{12{,}43} = 75{,}67$$

Équivalent de l'azote.

Les expériences récentes de MM. Dumas et Boussingault, celles de M. Regnault sur la densité de l'oxigène et de l'azote, ont établi pour équivalent de l'azote un nombre plus faible que celui qu'on admettait autrefois.

M. Svanberg, partant de l'analyse de l'azotate de plomb et de l'équivalent du plomb déterminé avec exactitude, a trouvé pour équivalent de l'azote le nombre 174,38.

M. Marignac, déterminant le poids de l'azotate d'argent produit par un poids connu de ce métal, a été conduit au nombre 175 pour l'équivalent de l'azote.

D'après M. Marignac, 100 parties d'argent produisent 157,454 d'azotate : en considérant l'équivalent de l'argent 1349,01 comme établi par d'autres expériences, on arrive à l'équivalent de l'azote par la proportion suivante :

$$100 : 157{,}454 :: 1349{,}01 : x.$$
$$x = 2124{,}07.$$

On voit qu'un équivalent d'argent Ag pesant 1349,01, donne un équivalent d'azotate d'argent AgO, AzO^5 pesant 2124,07.

Si de ce nombre on retranche l'équivalent d'argent et les 6 équivalents d'oxigène, le reste 175,06 sera l'équivalent de l'azote.

On a aussi apprécié l'équivalent de l'azote en évaluant combien un poids connu de sel ammoniac précipite d'argent.

L'équation $H^3Az, HCl + AgO, AzO^5 = H^3Az, AzO^5, HO + AgCl$ montre qu'un équivalent de sel ammoniac précipite un équivalent d'argent à l'état de chlorure.

En admettant que les équivalents du chlore 443,20, de l'hydrogène 12,50 et de l'argent 1349,01 sont déterminés avec exactitude, il suffit, pour calculer la valeur de Az, de savoir que 100 parties d'argent sont précipitées par 49,537 de chlorhydrate d'ammoniaque.

On a l'équation :

$$100 : 49{,}537 :: 1349{,}01 : x.$$
$$x = 668{,}26.$$

En retranchant de ce nombre 4 équivalents d'hydrogène = 50 et l'équivalent de chlore = 443,20, le reste 175,06 représente le nombre proportionnel de l'azote. (Pelouze.)

Équivalents du chlore, du potassium et de l'argent.

On détermine les équivalents du chlore, du potassium et de l'argent en évaluant :

1° Le poids du chlorure de potassium laissé par la calcination du chlorate ou de l'hyperchlorate de potasse.

2° Le poids du chlorure de potassium nécessaire pour précipiter 100 parties d'argent.

3° Le poids du chlorure d'argent produit par 100 parties de chlorure de potassium.

Le chlorate de potasse a pour formule KO, ClO^5, et l'hyperchlorate $KO\ ClO^7$.

En calcinant ces sels, on les dédouble en oxigène et en chlorure de potassium. Il est évident que le premier sel laisse dégager 6 et le second 8 équivalents d'oxigène, et qu'il se produit dans les deux cas un équivalent de chlorure de potassium KCl.

Le poids de l'équivalent du chlorure de potassium est donc la quantité même qui est unie à 600 d'oxigène dans le chlorate de potasse, et à 800 dans le perchlorate. L'expérience prouve que cette quantité de chlorure de potassium est égale à 932,14. Donc KCl = 932,14.

On observe en outre que 100 parties d'argent sont précipitées de leur dissolution dans l'acide azotique par 69,098 de chlorure de potassium, et que 100 parties de chlorure de potassium produisent 192,269 de chlorure d'argent.

Ces diverses données permettent de déterminer les équivalents du chlore, du potassium et de l'argent.

Si 69,098 de chlorure de potassium précipitent 100 d'argent, un équivalent de ce sel, ou 932,14, en précipitera une quantité représentant l'équivalent même de l'argent; on a donc :

$$69{,}098 : 100 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1349{,}0.$$

On sait que 100 parties de chlorure de potassium produisent 192,269 de chlorure d'argent; nous pouvons donc dire :

Si 100 de chlorure de potassium produisent 192,269 de chlorure d'argent, un équivalent du premier sel produira un équivalent du second; ou :

$$100 : 192{,}269 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1792{,}22.$$

Ag Cl ou 1792,22 a été produit par KCl ou 932,14.

En retranchant de 1792,22 l'équivalent de l'argent 1349,01, déterminé par l'expérience indiquée ci-dessus, il reste pour l'équivalent du chlore 443,21.

Les équivalents du chlore et du chlorure de potassium étant connus, on voit qu'il suffit de retrancher l'équivalent du chlore de l'équivalent du chlorure de potassium pour avoir l'équivalent du potassium. KCl — Cl = K, ou en poids 932,14 — 443,21 = 488,93.

Les nombres 1349,01, 443,21, 488,93, sont ceux que M. Marignac a déduits de ses nombreuses expériences.

Ces nombres diffèrent peu de ceux de M. Berzélius, qui avait trouvé pour l'argent le nombre 1351,61 ; pour le chlore, 442,65, et pour le potassium, 489,92.

Équivalents du brome et de l'iode.

Les équivalents du brome et de l'iode peuvent être obtenus par une méthode analogue à celle employée pour déterminer l'équivalent du chlore.

100 parties de bromate de potasse donnant par la calcination 28,723 d'oxigène et 71,277 de bromure de potassium, on a :

$$28{,}723 : 71{,}277 :: 600 : x.$$
$$x = 1488{,}92.$$

Donc $KBr = 1488{,}92$.

Connaissant la valeur de K, et la retranchant de KBr, on a pour reste l'équivalent du brome ($1488{,}92 - 488{,}94 = 999{,}98$ ou presque exactement 1000).

L'équivalent de l'iode déduit de l'analyse de l'iodate de potasse est représenté par le nombre 1586,00.

Équivalents du sodium, du barium, du strontium, du phosphore et de l'arsenic.

L'équivalent du chlore, étant une fois déterminé, sert à trouver ceux d'un grand nombre de corps avec lesquels le chlore forme des composés bien définis.

Cette détermination peut être faite de deux manières : 1° en pesant le précipité de chlorure d'argent formé dans un excès d'azotate d'argent par un poids donné de chlorure soumis à l'analyse ; 2° en précipitant un poids connu du chlorure à analyser par un volume exactement mesuré d'une dissolution *titrée* d'azotate d'argent. (Voir les essais d'argent.)

On achève la précipitation avec une liqueur *décime* d'argent, c'est-à-dire avec une liqueur dont chaque centimètre cube contient, à l'état d'azotate, un milligramme d'argent.

Cette manière d'opérer est plus rapide, et peut-être plus exacte, que celle qui consiste à peser le chlorure d'argent.

100,000 parties d'argent sont précipitées par 54,141 de chlorure de sodium.

Connaissant les équivalents de l'argent et du chlore, nous trouvons celui du sodium par la proportion suivante :

$$100{,}000 : 541{,}41 :: 1349{,}01 : x.$$
$$x = 730{,}36.$$

$NaCl - Cl = Na$, ou en poids $730{,}36 - 443{,}20 = 287{,}16$.

L'équivalent du sodium est donc 287,16.

On a trouvé par le même procédé, pour l'équivalent du barium, le nombre 858,08, et pour l'équivalent du strontium 548,02.

Le protochlorure de phosphore $PhCl^3$, mis en contact avec une disso-

Le tableau suivant donne les équivalents de tous les corps simples rapportés à 100 d'oxigène.

En regard de chaque corps simple se trouvent : 1° son symbole ; 2° le poids de son équivalent ; 3° les formules et les noms des composés qui sont produits par la combinaison des corps simples avec l'oxigène.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS.

Oxigène. O = 100.

Aluminium.	Al.	170,90	Al^2O^3	Alumine.
Antimoine	Sb.	806,45	Sb^2O^3	Oxide d'antimoine.
			Sb^2O^5	Acide antimonique.
Argent.	Ag.	1349,01	Ag^2O	Sous-oxide d'argent.
			AgO	Protoxide d'argent.
			AgO^2	Bi-oxide d'argent.
Arsenic	Ar.	937,50	ArO^3	Acide arsénieux.
			ArO^5	Acide arsénique.
Azote	Az.	175,00	AzO	Protoxide d'azote.
			AzO^2	Bi-oxide d'azote.
			AzO^3	Acide azoteux.
			AzO^4	Acide hypo-azotique.
			AzO^5	Acide azotique.
Barium.	Ba.	858,00	BaO	Barite.
			BaO^2	Bi-oxide de barium.
Bismuth	Bi.	1330,38	Bi^2O^3	Oxide de bismuth.
			Bi^2O^5	Acide bismuthique.
Bore.	B.	272,41	BO^6	Acide borique.
Brome.	Br.	1000,00	BrO^5	Acide bromique.
Cadmium.	Cd.	696,77	CdO	Oxide de cadmium.
Calcium	Ca.	250,00	CaO	Chaux.
			CaO^2	Bi-oxide de calcium.
Carbone	C.	75,00	CO	Oxide de carbone.
			CO^2	Acide carbonique.
Cérium.	Ce.	575,00	CeO	Protoxide de cérium.
			Ce^2O^3	Sesqui-oxide de cérium.
Chlore	Cl.	443,20	ClO	Acide hypochloreux.
			ClO^3	Acide chloreux.
			ClO^4	Acide hypochlorique.
			ClO^5	Acide chlorique.
			ClO^7	Acide perchlorique.
Chrome.	Cr.	328,50	CrO	Protoxide de chrome.
			Cr^2O^3	Sesqui-oxide de chrome.
			CrO^3	Acide chromique.
			Cr^2O^7	Acide perchromique.

lyse du cinabre pur et cristallisé (HgS) qu'ils ont trouvé composé de 86,211 de mercure et de 13,789 de soufre. En admettant 1250,6 pour l'équivalent du mercure, celui du soufre devient 200,02 :

$$86{,}211 : 13{,}789 :: \text{Hg ou } 1250{,}6 : x.$$
$$x = 200{,}02.$$

Équivalent du mercure.

La moyenne de cinq analyses de l'oxide de mercure HgO, a donné à MM. Erdmann et Marchand :

92,596 de mercure;
7,404 d'oxigène.

100,000 d'oxide de mercure.

De là l'équivalent du mercure = 1250,6.

M. Millon, de son côté, a trouvé pour l'équivalent du mercure le nombre 1250.

Équivalent du cuivre.

Cet équivalent peut être obtenu, soit en réduisant l'oxide de cuivre par l'hydrogène, soit en dissolvant le cuivre pur dans l'acide azotique, en calcinant ce sel et en pesant l'oxide qui résulte de cette calcination. On a trouvé ainsi que l'oxide de cuivre (CuO) est formé de 79,82 de métal et de 20,18 d'oxigène.

$$79{,}82 : 20{,}18 :: x : 100.$$
$$x = 395{,}54.$$

L'équivalent du cuivre est donc 395,54. (Berzélius.)

Équivalent du fer.

MM. Svanberg et Norlin, en oxidant le fer par l'acide azotique, calcinant l'azotate et réduisant l'oxide de fer (Fe^2O^3) par l'hydrogène, ont trouvé pour l'équivalent du fer le nombre 349,809, ou sensiblement 350.

Ce résultat a été récemment confirmé par M. Berzélius.

L'oxide de fer contient :

Fer = 70,0
Oxigène = 30,0

100,0

$$30 : 70 :: 300 : 2Fe.$$
$$\frac{300 \times 70}{30} = 700 \text{ et } \frac{700}{2} = 350 = Fe.$$

Équivalent du zinc.

Nous adopterons pour l'équivalent de ce métal le nombre 406,50, déduit par M. Erdmann de la synthèse de l'oxide de zinc. Ce nombre s'accorde exactement avec l'équivalent que l'on a calculé d'une autre manière, en pesant l'oxide de zinc résultant de la décomposition du lactate de zinc, sel facile à obtenir pur et anhydre. (Pelouze.)

Le lactate de zinc, desséché à 150°, a pour formule $ZnO,C^6H^5O^5$. Il laisse par la calcination au contact de l'air, dans un creuset de porcelaine, un résidu d'oxide pur égal à 33,34 pour 100 de son poids.

Ces 33,34 p. d'oxide de zinc étaient donc unies à une quantité d'acide lactique égale à 66,66 p. qui se sont dégagées entièrement par la combustion. Comme on sait que l'oxide de zinc ZnO est uni dans le lactate à un équivalent d'acide lactique $C^6H^5O^5 = 1012{,}50$, on peut établir la proportion suivante :

$$66{,}66 : 33{,}34 :: 1012{,}50 : x.$$
$$x = 506{,}40.$$

Ce dernier nombre 506,40 représente l'équivalent de l'oxide de zinc ZnO; si on en retranche l'équivalent d'oxigène, le reste, 406,40, donne le poids de l'équivalent du zinc.

Équivalent du calcium.

L'équivalent du calcium s'obtient par le poids de la chaux que donne le carbonate calcaire pur quand on le calcine.

100 parties de spath d'Islande donnent 56,00 de chaux, et par déduction 44,00 d'acide carbonique; l'équivalent du carbone étant exactement connu, et la formule du carbonate de chaux étant CaO,CO^2, on déduit l'équivalent du calcium de la proportion suivante :

$$44 : 56 :: Co^2 \text{ ou } 275 : x.$$
$$x = 350 = CaO.$$
$$350 - 100 = 250 = Ca.$$

Ce nombre, trouvé par M. Dumas, a été vérifié par MM. Marchand et Erdmann. Il est plus faible que celui que M. Berzélius avait déduit du poids du chlorure d'argent fourni par une quantité connue de chlorure de calcium.

Équivalent du chrome.

M. Berzélius a déterminé l'équivalent du chrome en pesant le chromate de plomb obtenu en précipitant un poids connu d'azotate de plomb par le chromate de potasse.

M. Péligot a déduit cet équivalent de l'analyse de l'acétate de protoxide de chrome. $CrO,C^4H^3O^3,HO$.

Ce sel contient 25,2 de carbone et laisse par la calcination au contact de l'air 40,2 pour 100 de sesqui-oxide de chrome.

Deux équivalents d'acétate de protoxide de chrome laissent, par leur calcination à l'air, un équivalent de sesqui-oxide de chrome Cr^2O^3.

La formule de l'acétate de chrome montre que deux équivalents de ce sel contiennent 8 équivalents de carbone ou 600.

On peut obtenir l'équivalent du chrome en déterminant le rapport qui existe entre le carbone contenu dans l'acétate de chrome et la quantité de sesqui-oxide de chrome qu'un poids connu de ce sel laisse par la calcination.

On pose donc la proportion suivante :

$$25{,}2 : 40.2 :: 600 : x.$$
$$x = 957{,}13.$$

Le nombre 957,13 représente un équivalent de sexqui-oxide de chrome Cr^2O^3. En retranchant de 957,13 trois équivalents d'oxigène = 300, le reste 657,13 exprime deux équivalents de chrome ; donc l'équivalent de chrome $= \frac{657{,}13}{2} = 328{,}5$.

Équivalent du plomb.

L'oxide de plomb a été analysé par M. Berzélius, en réduisant le protoxide de ce métal par l'hydrogène. D'après la moyenne de quatre expériences faites sur un oxide d'une pureté parfaite, 100 parties de plomb se combinent avec 7,725 d'oxigène pour produire le protoxide PbO. On a donc pu déduire l'équivalent du plomb de la proportion suivante :

$$7{,}725 : 100 :: 100 : x$$
$$x = 1294{,}495.$$

M. Berzélius est arrivé à un même résultat en déterminant la quantité de sulfate de plomb produite par un poids connu de plomb.

100 parties de plomb donnent 146,35 de sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb ayant pour formule PbO,SO^3, et contenant 46,35 d'oxigène et d'acide sulfurique unis à 100 de métal, on établit la proportion suivante qui donne l'équivalent du plomb :

Plomb.

46,35 (Oxigène et acide sulfurique.) : 100 :: 600 (1 éq. de soufre = 200 et 4 éq. d'oxig. = 400.) : x.

$$x = 1294{,}49.$$

L'équivalent du plomb est donc 1294,5, soit qu'on le déduise directement de la composition de l'oxide PbO, ou qu'on le calcule d'après le sulfate de plomb fourni par un poids donné de métal, et en admettant que le nombre proportionnel du soufre soit connu et égal à 200.

Équivalent de l'or.

L'or a deux degrés d'oxidation dans lesquels les proportions d'oxigène sont comme les nombres 1 et 3. On représente le protoxide d'or par la formule Au^2O, et l'acide aurique par Au^2O^3.

L'équivalent de l'or n'a pas été déduit de l'analyse de ses oxides, parce que ces corps ne cristallisent pas et se préparent difficilement.

M. Berzélius a fixé l'équivalent de l'or en appréciant la quantité de mercure nécessaire pour précipiter l'or du perchlorure d'or.

Cette décomposition est exprimée par l'équation suivante :

$$Au^2Cl^3 + 3Hg = 2Au + 3HgCl.$$

On a trouvé ainsi que 142,9 de mercure précipitent 93,55 parties d'or.

On déduit l'équivalent de l'or de la proportion suivante :

$$142{,}9 : 93{,}55 :: 3\text{Hg ou } 3750 : x.$$
$$x = 2454{,}9.$$

Ce nombre 2454,9 représentant deux équivalents d'or, l'équivalent de l'or est donc $\frac{2454{,}9}{2} = 1227{,}45$.

M. Berzélius avait représenté l'équivalent de l'or par 1243,013, parce qu'il supposait que l'équivalent du mercure était de 1265,823; mais ce dernier nombre ayant été remplacé récemment par 1250, l'équivalent de l'or est devenu 1227,75.

Les exemples précédents nous paraissent donner une idée suffisante des méthodes employées pour la détermination numérique des équivalents des corps simples; nous renvoyons, pour plus de détails, au Traité de M. Berzélius, où toutes les questions relatives aux proportions chimiques sont traitées de la manière la plus complète.

HYPOTHÈSE DE PROUT SUR LES ÉQUIVALENTS CONSIDÉRÉS COMME DES MULTIPLES DE L'ÉQUIVALENT DE L'HYDROGÈNE.

Le plus léger de tous les équivalents est celui de l'hydrogène : il est représenté par 12,50, l'oxigène étant 100.

Le docteur Prout, chimiste anglais, annonça le premier que l'équivalent de l'hydrogène était contenu un nombre entier de fois dans les équivalents des autres corps simples.

Pour faire accorder les nombres proportionnels de la plupart des corps simples avec cette hypothèse, Prout corrigeait, d'une manière arbitraire, la plupart des analyses qui avaient servi à fixer les équivalents.

On trouve, dans les tables publiées en 1819 par M. Berzélius, les nombres proportionnels suivants :

Oxigène	= 100,00
Hydrogène	= 12,43
Carbone	= 75,25
Soufre	= 201,16
Arsenic	= 940,77

En divisant ces divers nombres par l'équivalent de l'hydrogène, tel qu'on l'admettait alors, on obtient les quotients suivants :

$$\text{Oxigène} = \frac{100}{12{,}43} = 8{,}04$$
$$\text{Carbone} = \frac{75{,}25}{12{,}43} = 6{,}05$$
$$\text{Soufre} = \frac{201{,}16}{12{,}43} = 16{,}18$$
$$\text{Arsenic} = \frac{940{,}77}{12{,}43} = 75{,}67$$

Les quotients 8,04 et 6,05 se rapprochent assez des nombres entiers pour qu'on puisse admettre que l'oxigène est 8 et le carbone 6, l'hydrogène étant exprimé par l'unité. Pour le soufre, dont le quotient est 16,18, tandis qu'il devrait être 16, la différence est plus considérable, et pour l'arsenic, le quotient 75,67 se rapproche presque autant de 75 que de 76.

On ne pouvait donc pas admettre l'hypothèse de Prout sans avoir recours à de nouvelles vérifications des nombres proportionnels.

Il y a peu d'années, les travaux de M. Dumas sur la composition de l'acide carbonique et sur celle de l'eau, ramenèrent l'attention des chimistes sur les idées de Prout.

On sait que, d'après M. Dumas, l'oxigène étant représenté par 100, l'équivalent de l'hydrogène est exactement 12,50, celui du carbone 75, celui de l'azote 175, et celui du calcium 250.

Tous ces nombres proportionnels sont des multiples par des nombres entiers de celui de l'hydrogène :

$$12{,}5 \times 8 = 100{,}0$$
$$12{,}5 \times 6 = 75{,}0$$
$$12{,}5 \times 14 = 175{,}0$$
$$12{,}5 \times 20 = 250{,}0$$

En d'autres termes, l'équivalent de l'hydrogène étant 1,

celui de l'oxigène est 8;
celui du carbone. 6;
celui de l'azote 14;
celui du calcium. . . . . 20.

Quelques nouvelles déterminations, telles que :

celles du soufre =200 au lieu de 201,16;
celles de l'arsenic =937,5 au lieu de 940,77;
celles du phosphore =400,0 au lieu de 396,00;
celles du fer =350 au lieu de 337,00;

sont venues donner un nouvel appui à l'hypothèse de Prout.

Les équivalents des corps précédents sont donc des multiples exacts de l'hydrogène :

Hydrogène	=	1
Oxigène	=	8
Carbone	=	6
Azote	=	14
Calcium	=	20
Soufre	=	16
Arsenic	=	75
Phosphore	=	32
Fer	=	18

Il est difficile de décider si l'hypothèse de Prout est applicable aux autres corps simples dont les équivalents sont très lourds. En effet, lors-

qu'un nombre est très faible, il est toujours contenu un nombre entier de fois dans un nombre considérable sauf une légère fraction. La plupart des équivalents sont très pesants relativement à l'équivalent de l'hydrogène, et ce qui a été dit pour un nombre très faible est applicable à l'équivalent de l'hydrogène comparé aux équivalents de l'or, de l'argent, du plomb, du mercure, etc., etc.

Pour comprendre combien il est difficile d'apprécier l'exactitude de l'hypothèse de Prout lorsqu'il s'agit des équivalents très lourds comme ceux de la plupart des métaux, nous prendrons comme exemples les analyses qui ont servi à la détermination de l'équivalent du plomb. On a trouvé que l'oxide de plomb est formé de 7,17 d'oxigène et de 92,83 de métal. On établit, pour avoir l'équivalent du plomb, la proportion :

$$7{,}17 : 92{,}83 :: 100 : x.$$
$$x = 1294{,}5.$$

Dans 10 grammes d'oxide de plomb, il y a donc $0^{gr}{,}717$ d'oxigène. Supposons une erreur de 3 milligrammes dans une analyse faite sur 10 grammes, et qu'on ait trouvé dans 10 grammes d'oxide de plomb 0,714 d'oxigène au lieu de 0,717.

Pour avoir l'équivalent du plomb, on posera la proportion suivante :

$$0{,}714 : 9{,}286 :: 100 : x.$$
$$x = 1300{,}5.$$

Ainsi, une différence de 0,0003 dans l'analyse de l'oxide de plomb donne une différence de 1294,5 à 1300,5, c'est-à-dire une différence de 6 unités dans l'équivalent du plomb.

Cette différence représente sensiblement la moitié de l'équivalent de l'hydrogène; il est donc impossible de décider, dans ce cas, si l'équivalent du plomb est un multiple par un nombre entier de celui de l'hydrogène.

Une erreur qui n'affecte pas les millièmes peut, comme on le voit, augmenter ou diminuer l'équivalent d'un corps, d'un nombre égal au poids même de l'équivalent de l'hydrogène.

Ce que nous venons de dire pour le plomb est applicable à d'autres métaux ayant un équivalent très lourd, comme le mercure, bien que le nombre 1250 (équivalent de mercure) soit un multiple de 12,50.

Dans l'état actuel de la science, l'équivalent du chlore ne peut pas être considéré comme un multiple de l'hydrogène. En effet, l'expérience a donné à plusieurs chimistes un nombre très rapproché de 443. Pour que le chlore fût un multiple de l'hydrogène, il faudrait que son équivalent fût représenté par 437,5 ou 450. Divisés par 12,5 les trois nombres précédents donnent les quotients 35,44; 35 et 36.

Le chlorate de potasse KO, ClO^5 et l'heptachlorate KO, ClO^7 laissent par calcination un résidu de chlorure de potassium dont l'équivalent, dans

l'hypothèse de Prout, devrait être un multiple de l'hydrogène; mais il n'en est pas ainsi. Cet équivalent 932,14 divisé par 12,5 donne pour quotient 74,57.

Pour que l'équivalent du chlorure de potassium fût un multiple exact de l'hydrogène, il faudrait qu'au lieu de peser 932,14, il pesât 937,5 ou 925,0. Ces deux derniers nombres représentent, le premier 75 fois et le second 74 fois l'équivalent de l'hydrogène.

Les considérations précédentes semblent donc prouver que les équivalent du chlore et du chlorure de potassium ne sont pas des multiples de l'hydrogène.

Il serait utile de rechercher si les équivalents légers, tels que ceux du magnésium et de l'aluminium, sont des multiples de l'hydrogène.

L'équivalent 158,35, trouvé pour le magnésium par M. Berzélius, n'est pas un multiple de l'hydrogène.

En divisant par 12,5 l'équivalent du magnésium, on obtient pour quotient 12,66. Si l'équivalent du magnésium était exactement 12 ou 13 fois plus grand que l'hydrogène, il serait représenté par 150 ou par 162,5. Ces deux nombres sont donc fort éloignés des nombres donnés par l'expérience.

Et de même le nombre 170,9 (équivalent de l'aluminium) divisé par 12,5 (équivalent de l'hydrogène), donne pour quotient 13,6; pour que l'équivalent de l'hydrogène fût contenu 13 fois ou 14 fois dans celui de l'aluminium, il faudrait que ce dernier pesât 162,5 ou 175.

Pour résumer ce qui a rapport à l'hypothèse de Prout, nous dirons que cette hypothèse ne recevra définitivement de solution que lorsque les méthodes d'analyse auront atteint toute leur perfection.

S'il est permis de croire que les équivalents du carbone, de l'oxigène, de l'azote, du soufre, etc., sont des multiples exacts de l'hydrogène, on ne peut se prononcer avec certitude pour le plomb, l'or, l'argent, l'antimoine, etc., dont les équivalents sont très lourds.

L'équivalent de l'hydrogène étant le plus léger de tous les équivalents, on a proposé de le choisir à la place de l'oxigène comme terme de comparaison auquel on pourrait rapporter tous les autres équivalents.

Que l'on prenne pour unité l'équivalent de l'oxigène ou celui de l'hydrogène, il ne faut pas oublier qu'en définitive les nombres qui représentent les équivalents n'expriment que les rapports suivant lesquels les corps se combinent. Dans tous les cas, ces rapports resteront les mêmes, quelle que soit l'unité à laquelle les équivalents auront été rapportés.

Nous avons adopté, avec la plupart des chimistes, le nombre 100 pour l'équivalent de l'oxigène.

Le tableau suivant donne les équivalents de tous les corps simples rapportés à 100 d'oxigène.

En regard de chaque corps simple se trouvent : 1° son symbole ; 2° le poids de son équivalent ; 3° les formules et les noms des composés qui sont produits par la combinaison des corps simples avec l'oxigène.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS.

Oxigène. O = 100.

Aluminium.	Al.	170,90	Al^2O^3	Alumine.
Antimoine	Sb.	806,45	Sb^2O^3	Oxide d'antimoine.
			Sb^2O^5	Acide antimonique.
Argent.	Ag.	1349,01	Ag^2O	Sous-oxide d'argent.
			AgO	Protoxide d'argent.
			AgO^2	Bi-oxide d'argent.
Arsenic	Ar.	937,50	ArO^3	Acide arsénieux.
			ArO^5	Acide arsénique.
Azote	Az.	175,00	AzO	Protoxide d'azote.
			AzO^2	Bi-oxide d'azote.
			AzO^3	Acide azoteux.
			AzO^4	Acide hypo-azotique.
			AzO^5	Acide azotique.
Barium.	Ba.	858,00	BaO	Barite.
			BaO^2	Bi-oxide de barium.
Bismuth.	Bi.	1330,38	Bi^2O^3	Oxide de bismuth.
			Bi^2O^5	Acide bismuthique.
Bore.	B.	272,41	BO^6	Acide borique.
Brome.	Br.	1000,00	BrO^5	Acide bromique.
Cadmium.	Cd.	696,77	CdO	Oxide de cadmium.
Calcium	Ca.	250,00	CaO	Chaux.
			CaO^2	Bi-oxide de calcium.
Carbone	C.	75,00	CO	Oxide de carbone.
			CO^2	Acide carbonique.
Cérium.	Ce.	575,00	CeO	Protoxide de cérium.
			Ce^2O^3	Sesqui-oxide de cérium.
Chlore	Cl.	443,20	ClO	Acide hypochloreux.
			ClO^3	Acide chloreux.
			ClO^4	Acide hypochlorique.
			ClO^5	Acide chlorique.
			ClO^7	Acide perchlorique.
Chrome.	Cr.	328,50	CrO	Protoxide de chrome.
			Cr^2O^3	Sesqui-oxide de chrome.
			CrO^3	Acide chromique.
			Cr^2O^7	Acide perchromique.

Cobalt.	Co.	368,65	CoO	Protoxide de cobalt.
			Co^2O^3	Sesqui-oxide de cobalt.
Colombium ou tantale.	Ta.	1148,36	TaO	Oxide de tantale.
			Ta^2O^3	Acide tantalique.
Cuivre	Cu.	395,60	Cu^2O	Protoxide de cuivre.
			CuO	Bi-oxide de cuivre.
			CuO^2	Peroxide de cuivre.
Didyme.	Di.	—	—	—
Erbium.	Er.	—	—	—
Étain	Sn.	735,29	SnO	Protoxide d'étain.
			SnO^2	Acide stannique.
Fer.	Fe.	350,00	FeO	Protoxide de fer.
			Fe^2O^3	Peroxide de fer.
			FeO^3	Acide ferrique.
Fluor.	Fl.	235,43		
Glucinium.	Gl.	87,12	Gl^2O^3	Glucine.
Hydrogène	H.	12,50	HO	Eau.
			HO^2	Bi-oxide d'hydrogène.
Iode	I.	1586,00	IO^3	Acide iodeux.
			IO^4	Acide hypo-iodique.
			IO^5	Acide iodique.
			IO^7	Acide hepta-iodique.
Iridium	Ir.	1232,08	IrO	Protoxide d'iridium.
			IrO^2	Bi-oxide d'iridium.
Lanthane.	La.	600,00	LaO	Protoxide de lanthane.
Lithium	Li	81,66	LiO	Lithine.
Magnésium.	Mg.	158,14	MgO	Magnésie.
Manganèse	Mn.	344,68	MnO	Protoxide de manganèse.
			Mn^3O^4	Oxide rouge de manganèse.
			Mn^2O^3	Sesqui-oxide de manganèse.
			MnO^2	Bi-oxide de manganèse.
			MnO^3	Acide manganique.
			Mn^2O^7	Acide permanganique.
Mercure	Hg.	1250,00	Hg^2O	Protoxide de mercure.
			HgO	Deutoxide de mercure.
Molybdène.	Mo.	596,10	MoO	Protoxide de molybdène.
			MoO^2	Bi-oxide de molybdène.
			MoO^3	Acide molybdique.
Nickel	Ni.	369,33	NiO	Protoxide de nickel.
			Ni^2O^3	Sesqui-oxide de nickel.
Or.	Au.	1227,75	Au^2O	Protoxide d'or.
			Au^2O^3	Peroxide d'or.
Niobium				
Osmium	Os.	1242,62	OsO	Protoxide d'osmium.
			Os^2O^3	Sesqui-oxide d'osmium.
			OsO^2	Bi-oxide d'osmium.
			OsO^3	Acide osmieux.
			OsO^4	Acide osmique.

Palladium	Pd.	665,47	PdO	Protoxide de palladium.
			PdO^2	Bi-oxide de palladium.
Pélopium.				
Phosphore	Ph.	400,00	Ph^2O	Oxide rouge de phosphore.
			PhO	Acide hypophosphoreux.
			PhO^3	Acide phosphoreux.
			PhO^5	Acide phosphorique.
Platine	Pt.	1232,08	PtO	Protoxide de platine.
			PtO^2	Bi-oxide de platine.
Plomb	Pb.	1294,50	Pb^2O	Sous-oxide de plomb.
			PbO	Protoxide de plomb.
			PbO^2	Acide plombique (oxide puce de plomb).
Potassium	K.	489,30	K^2O	Sous-oxide de potassium.
			KO	Potasse.
			KO^3	Peroxide de potassium.
Rhodium	Rh.	651,96	RhO	Protoxide de rhodium.
			Rh^2O^3	Sesqui-oxide de rhodium.
Ruthénium	Ru.		RuO	Protoxide de ruthénium.
			Ru^2O^3	Sesqui-oxide de ruthénium.
			RuO^2	Bi-oxide de ruthénium.
Sélénium	Se.	495,28	SeO^2	Acide sélénieux.
			SeO^3	Acide sélénique.
Silicium	Si.	266,82	SiO^3	Silice.
Sodium	Na.	287,17	Na^2O	Sous-oxide de sodium.
			NaO	Soude.
			Na^2O^3	Sesqui-oxide de sodium.
Soufre	S.	200,00	S^2O^2	Acide hyposulfureux.
			S^3O^5	Acide sulfhyposulfurique.
			S^4O^5	Acide hyposulfurique bisulfuré.
			SO^2	Acide sulfureux.
			S^2O^5	Acide hyposulfurique.
			SO^3	Acide sulfurique.
Strontium	St.	548,0	StO	Strontiane.
			StO^2	Bi-oxide de strontiane.
Tellure	Te.	801,76	TeO^2	Acide tellureux.
			TeO^3	Acide tellurique.
Terbium				
Thorium	Th.	743,86	ThO	Thorine.
Titane	Ti.	314,70	TiO	Protoxide de titane.
			Ti^2O^3	Sesqui-oxide de titane.
			TiO^2	Acide titanique.
Tungstène	W.	1188,36	WO^2	Oxide de tungstène.
			WO^3	Acide tungstique.
Uranium	U.	750,00	UO	Protoxide d'uranium.
			U^2O^3	Peroxide d'uranium.
Vanadium	Va.	855,84	VaO^2	Oxide de vanadium.
			VaO^3	Acide vanadique.

Yttrium	Y.	402,34	YO	Yttria.
Zinc	Zn.	406,50	ZnO	Oxide de zinc.
			ZnO^2	Bi-oxide de zinc.
Zirconium	Zr.	419,73	Zr^2O^3	Zircone.

CRISTALLISATION DES CORPS.

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE.

Quand un corps solide a perdu sa cohésion par l'action de causes étrangères, et que ces causes cessent d'agir, le corps reprend peu à peu son état solide; si ce changement d'état se fait avec une lenteur suffisante, le corps se présente en petites masses tantôt isolées, tantôt rapprochées les unes des autres, et terminées de tous côtés par des surfaces planes et brillantes.

Ces petites masses sont désignées sous le nom de *cristaux*.

Les formes cristallines d'un corps ne sont pas toujours apparentes à l'œil nu; souvent on ne peut les distinguer qu'à l'aide de la loupe ou du microscope. Les substances qui n'affectent pas de formes géométriques sont appelées *amorphes*.

La cristallisation artificielle s'obtient par divers procédés, dont nous ferons connaître les principaux, et qui varient suivant les propriétés des corps.

CRISTALLISATION PAR FUSION.

On peut faire cristalliser un corps fusible en le portant d'abord à la température qui en détermine la fusion, et en le laissant ensuite refroidir très lentement.

Les parties du liquide en contact avec l'air et celles qui touchent les parois du vase où la fusion s'est opérée, se refroidissent en premier lieu; il se produit par le refroidissement une couche cristalline qui adhère aux parois du vase, et une croûte solide qui se forme à la partie supérieure du liquide, tandis que la partie centrale du corps se maintient à l'état de liquidité.

On perce la croûte qui est à la partie supérieure, on décante le liquide, et on trouve dans l'intérieur du vase des cristaux, qui sont d'autant plus volumineux que le refroidissement s'est fait avec plus de lenteur, et qu'on a opéré sur une masse plus considérable.

Au moment du refroidissement, on doit abandonner le corps fondu dans un endroit où il se trouve à l'abri de toute vibration.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser le soufre, le bismuth et un grand nombre de métaux et d'alliages.

CRISTALLISATION PAR VOLATILISATION.

Les corps solides et volatils peuvent cristalliser par volatilisation ; on les introduit dans une cornue en verre, en grès ou en porcelaine, selon leur degré de volatilité.

On fait communiquer le col de la cornue avec un récipient convenablement refroidi, et on porte la cornue à une température qui détermine la volatilisation du corps que l'on veut faire cristalliser.

Les vapeurs, en se refroidissant, reprennent l'état solide, et donnent des cristaux qui se déposent dans le col de la cornue ou dans le récipient.

L'arsenic, certains chlorures métalliques, plusieurs sels de mercure, cristallisent par volatilisation.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION.

Il existe deux méthodes différentes pour faire cristalliser les corps par dissolution.

La première consiste à faire dissoudre la substance dans un liquide, et à faire évaporer ce liquide au moyen de la chaleur, ou bien spontanément, jusqu'à ce que le corps solide se dépose; la forme des cristaux est d'autant plus belle que l'évaporation du liquide se fait avec plus de lenteur, et que la liqueur qui les laisse déposer est plus visqueuse.

La seconde méthode est fondée sur l'inégale solubilité des corps dans les liquides, selon qu'on opère à chaud ou à froid.

En supposant un corps beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, le nitre, par exemple; si l'on fait dissoudre du nitre dans l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau, n'en pouvant plus dissoudre, soit *saturée à chaud*, et qu'on laisse ensuite refroidir la liqueur, il se déposera nécessairement une certaine quantité de sel. Si le refroidissement est très lent, on obtiendra une belle cristallisation de nitre.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser dans les laboratoires la plupart des sels, tels que le carbonate de soude, le phosphate de soude, le sulfate de cuivre, etc.

Leblanc a fait connaître une méthode qui permet d'augmenter à volonté le volume de cristaux, et les donne dans un état de régularité parfaite.

On choisit d'abord, dans une cristallisation obtenue par l'évaporation ou le refroidissement d'une liqueur, de petits cristaux réguliers; on les introduit dans un cristallisoir en verre, et on les recouvre de la liqueur même où ils se sont déposés que l'on nomme *eau-mère;* puis on abandonne cette liqueur à une évaporation spontanée.

A mesure que la liqueur s'évapore, il se dépose sur les petits cristaux une certaine quantité du sel qui se trouvait en dissolution ; ce dépôt se fait d'une manière symétrique, de telle sorte que le cristal augmente également dans toutes ses dimensions sans se déformer.

On doit avoir soin de retourner de temps en temps les cristaux, pour que l'accroissement se fasse sur toutes les faces, et que les irrégularités se séparent.

Plusieurs causes contribuent à activer la cristallisation des corps. On peut dire d'une manière générale qu'une dissolution cristallise plus rapidement lorsqu'on l'agite avec un corps solide, que si on la laisse reposer tranquillement sans l'agiter ; toutefois, une liqueur agitée ne donne jamais que de petits cristaux : ainsi, un sirop de sucre convenablement évaporé donne du sucre en petits cristaux lorsqu'on l'agite, et du sucre *candi*, c'est-à-dire du sucre en cristaux volumineux, lorsqu'on le laisse refroidir ou s'évaporer lentement dans une étuve.

Lorsque plusieurs corps se trouvent dissous dans le même liquide, celui qui se dépose le premier est d'autant plus pur, et cristallise d'autant plus régulièrement, que la cristallisation a lieu dans un milieu moins dense. Ainsi, les premiers cristaux de chlorure de sodium qui se forment pendant l'évaporation de l'eau de mer sont plus réguliers et plus purs que ceux qui se forment en dernier lieu.

Il arrive souvent qu'une dissolution reste pendant plusieurs jours sans donner de traces de cristallisation, et se prend aussitôt en masse cristalline lorsqu'on l'agite légèrement.

Des corps solides peuvent aussi favoriser la cristallisation, et deviennent en quelque sorte *le noyau* de cristaux qui se forment à leur surface ; on introduit donc souvent, dans une liqueur qui refuse de cristalliser, de petits cristaux de même nature que ceux qui doivent se déposer, et qui déterminent par leur présence la cristallisation de toute la masse.

La nature des vases facilite dans certains cas la cristallisation. On remarque qu'une liqueur cristallise plus rapidement dans des vases rugueux, comme ceux de grès, que dans des vases de verre lisse et poli.

Les vibrations exercent une telle influence sur la cristallisation des corps, que non seulement elles facilitent le dépôt des cristaux dans une liqueur, mais qu'elles peuvent déterminer la transformation d'un corps solide amorphe en un corps cristallin.

C'est ainsi que du fer nerveux de bonne qualité, qui ne présente à l'œil nu aucune apparence de cristallisation, devient en peu de temps cristallisé et cassant lorsqu'on l'expose à des vibrations souvent répétées.

La forme des cristaux n'est point accidentelle comme on pourrait le croire. Un examen attentif a fait reconnaître qu'en général, et à part certaines exceptions, un même corps cristallise toujours sous les mêmes formes, et que l'identité de forme entraîne, sinon l'identité de nature, au moins une extrême analogie dans les propriétés chimiques.

La configuration extérieure est donc un caractère important pour la distinction et la classification des corps.

Bien que les formes cristallines soient, pour ainsi dire, innombrables,

on est parvenu à les grouper d'après certains caractères de symétrie qui déterminent des propriétés optiques et des qualités physiques propres à les caractériser.

Ces groupes portent le nom de *systèmes cristallins*. On en distingue six que nous allons faire connaître successivement.

Premier système. — Système régulier ou cubique.

Les formes simples (1) de ce système sont :

1° L'octaèdre régulier (alun octaédrique) (pl. 1, fig. 1);

2° Le cube (sel marin, fluorure de calcium, alun cubique) (pl. 1, fig. 2);

3° Le dodécaèdre (grenat, phosphore cristallisé dans le sulfure de phosphore) (pl. 1, fig. 3);

4° Le trapézoèdre (grenat) (pl. 1, fig. 4);

5° L'octaèdre pyramidé (diamant, or natif) (pl. 1, fig. 5);

6° Le cube pyramidé (fluorure de calcium, pyrite) (pl. 1, fig. 6);

7° Le solide à 48 faces, ou hexakisoctaèdre (diamant) (pl. 1, fig. 7).

Toutes ces formes sont symétriques autour de trois axes rectangulaires qu'on peut concevoir dans leur intérieur (pl. 1, fig. 8). En effet, si l'on donne à l'un de ces axes la position verticale, et qu'on fasse tourner le cristal autour de cet axe, on reconnaîtra que, quelle que soit la position initiale, une rotation de 90° amène devant l'observateur un système parfaitement identique de faces semblablement distribuées et semblablement inclinées les unes sur les autres.

Dans l'octaèdre, les axes sont les droites qui passent par des sommets opposés; ils se coupent au centre de l'octaèdre. Chacune des faces rencontre les trois axes, et les trois points d'intersection sont à égale distance du centre qui est l'*origine* des axes.

Les faces de l'octaèdre régulier sont complétement définies par cette propriété. Pour les autres formes, on détermine de même la position d'une face par rapport aux trois axes, en indiquant à quelle distance elle va les couper. Ces distances sont appelées *paramètres*. On appelle *formes simples* les formes dont toutes les faces ont les mêmes paramètres.

Donner la position d'une face, c'est, lorsqu'il s'agit d'une forme simple, donner la position de toutes les autres, à cause de la symétrie complète qu'elles présentent. Il suffit donc, pour désigner l'une d'elles, d'écrire entre parenthèses les trois distances auxquelles une des faces va couper les axes.

Notation de l'octaèdre $(a : a : a)$.

Notation du cube $(a : \infty a : \infty a)$. Ce qui indique que chaque face rencontre l'un des axes et est parallèle aux deux autres.

Notation du dodécaèdre $(a : a : \infty a)$. Ce qui indique que chaque face est parallèle à un axe et coupe les deux autres à la même distance.

(1) Pour la définition des *formes simples*, voyez un peu plus bas.

Notation du trapézoèdre ($a : ma : ma$);

— de l'octaèdre pyramidé ($a : a : ma$);

— du cube pyramidé ($a : ma : \infty a$);

— de l'hexakisoctaèdre ($a : ma : na$).

En partant d'une de ces notations, on peut facilement construire la forme correspondante. Prenons pour exemple ($a : a : 3a$).

Imaginons qu'on place un octaèdre (pl. 1, fig. 9) de manière qu'un de ses axes soit vertical, et qu'on prolonge cet axe au-dessus et au-dessous de l'origine jusqu'à ce que la longueur de chacune de ses moitiés soit triplée.

Menons par chacune des arêtes horizontales de l'octaèdre des plans qui aillent rencontrer les nouvelles extrémités A′ et B′ de l'axe vertical, et on aura construit une pyramide au-dessus et une pyramide au-dessous du plan horizontal. Mais dans ce système, tout doit être symétrique par rapport aux trois axes, il faut donc placer successivement les deux autres axes dans une position verticale, et répéter une construction toute semblable. On aura trois doubles pyramides qui se couperont. Le solide compris sous la partie qui leur est commune est le solide cherché; en effet, chacune de ses faces est représentée par ($a : a : 3a$), et sa figure est symétrique (pl. 1, fig. 5).

L'ensemble des constructions semblables à celles que nous venons d'indiquer ici, et qui permettent de passer de l'octaèdre successivement à toutes les autres formes simples, est ce qu'on appelle la *dérivation des formes*.

L'octaèdre, qui sert de point de départ, est appelé forme *principale*, *fondamentale*.

En considérant les choses au point de vue purement géométrique, on a été conduit à prendre l'octaèdre pour forme principale, parce qu'on en fait dériver aisément toutes les autres.

Haüy, le créateur de la science cristallographique, adoptait pour forme principale tantôt l'octaèdre, tantôt le cube, etc.; il se fondait, pour justifier son choix, sur des considérations physiques.

Il remarqua qu'en *clivant* les cristaux, c'est-à-dire en détachant par le choc ou au moyen d'un instrument des lamelles dans toutes les directions où cela est possible, on arrive, pour les cristaux d'une même substance, à un noyau qui a toujours la même forme, quelles que soient d'ailleurs les différences apparentes des cristaux avant ce clivage. Cette forme était celle qu'il adoptait le plus souvent pour forme primitive. Il en faisait dériver toutes les autres par son ingénieuse théorie des décroissements : nous renvoyons pour l'exposition élémentaire de cette théorie à son *Traité de physique*.

Nous nous bornerons à dire ici que les faces *de clivage* sont d'ordinaire parallèles à quelques unes des faces terminales, ou font avec celles-ci des

angles déterminés, et que le nombre des clivages, leur facilité, leur plus ou moins grande netteté, sont des caractères importants à constater.

Combinaison des formes simples.

On rencontre dans plusieurs corps, tels que l'alun, le fluorure de calcium, le cuivre oxydulé, l'argent natif, le cobalt arsenical, le fer sulfuré et l'argent sulfuré, des cristaux octaédriques dont les huit sommets sont remplacés par des facettes planes, perpendiculaires aux axes qui aboutissent à ces sommets, et par conséquent parallèles aux deux autres axes (pl. 1, fig. 10).

Il est évident que ces huit facettes, prolongées jusqu'à intersection mutuelle, donneraient un *cube*. Les octaèdres ainsi *tronqués* peuvent donc être regardés comme une combinaison de deux formes simples :

1° L'octaèdre, qui est dans la figure la forme *dominante;*

2° Le cube, dont les faces *modifient* les angles de cet octaèdre.

Les mêmes substances se présentent aussi sous la forme de cristaux cubiques, dont les angles sont tronqués par des facettes également inclinées sur les trois faces adjacentes.

L'inclinaison sur les trois arêtes de l'angle solide est aussi la même, et comme ces arêtes sont parallèles aux axes, chaque facette est également inclinée sur les trois axes; si on les prolongeait jusqu'à intersection mutuelle, on devrait reproduire l'octaèdre. Ces cristaux (pl. 1, fig. 11) sont donc une combinaison du *cube*, forme *dominante*, avec l'octaèdre.

On rencontre des cristaux octaédriques (fluorure de calcium, spinelle, cuivre oxydulé (pl. 1, fig. 12), dont les douze *arêtes* sont remplacées par des plans également inclinés sur les faces adjacentes. Ces plans, qui forment *troncature* sur les arêtes, vont rencontrer deux des axes à la même distance, et sont parallèles au troisième ($a : a : \infty a$).

Si on les prolongeait jusqu'à intersection mutuelle, on obtiendrait le dodécaèdre. Un octaèdre, dont les douze arêtes sont remplacées par des modifications tangentes, est donc une combinaison de l'octaèdre et du dodécaèdre.

On comprend, d'après les exemples précédents, ce qu'il faut entendre par la combinaison de deux ou d'un plus grand nombre de *formes simples*. De plus, chaque forme simple conservant dans la combinaison sa position et sa symétrie par rapport aux axes, on conçoit que les *modifications doivent être symétriques*.

La symétrie de la forme extérieure se retrouve dans les phénomènes qui dépendent de la cohésion (dureté des faces, clivage), et aussi dans ceux qui se rapportent à la marche de la lumière.

Les cristaux du système cubique se comportent en général comme des milieux homogènes, lorsqu'ils sont traversés par un rayon lumineux, et ne lui font éprouver que la réfraction simple.

On doit remarquer que la symétrie extérieure des cristaux de ce système n'entraîne en aucune façon l'égalité dans les dimensions des faces d'une même forme simple.

Il arrive souvent que ces faces acquièrent, soit par accident et par suite de la position du cristal au moment de sa formation, soit pour toute autre cause, un développement très différent; mais dans toutes ces variations apparentes l'inclinaison mutuelle des facettes reste immuable (1).

Ainsi, l'angle de deux faces de l'octaèdre, qui se coupent suivant une de ses arêtes, est de 109° 28′, l'angle de deux faces du cube est de 90°; du dodécaèdre est de 120°.

Les inclinaisons des facettes dans les quatre autres formes simples peuvent être déterminées par le calcul lorsqu'on connaît les coefficients m et n.

Ces coefficients peuvent avoir des valeurs numériques différentes; mais il résulte de la théorie d'Haüy, et l'expérience prouve, que ce sont toujours des nombres simples, tels que 1, 2, 3, etc. Une loi semblable se reproduira dans tous les systèmes de cristallisation.

On trouve aussi facilement l'inclinaison mutuelle des faces qui, dans une combinaison, appartiennent à des formes simples différentes. Réciproquement, quand l'observation a fait connaître les angles, la trigonométrie rectiligne ou la géométrie analytique conduisent à la valeur des *paramètres* qui déterminent la position de chacune des facettes.

Formes hémiédriques.

Deux formes susceptibles de se combiner appartiennent au même système cristallin. Or parmi les cristaux de *cuivre gris* on en rencontre avec la forme (pl. 1, fig. 13), et parmi ceux du borate de magnésie on en trouve de la forme (pl. 1, fig. 14).

Dans les unes et dans les autres, les faces s sont au nombre de quatre. Si elles se repétaient dans les huit angles trièdres formés par les intersections des trois axes, on devrait y reconnaître l'octaèdre.

Ici les facettes alternatives ont disparu. En prolongeant celles qui subsistent jusqu'à intersection mutuelle, on forme un *tétraèdre* régulier (pl. 1, fig. 15), qui se présente aussi isolé. Ce tétraèdre est une forme dissymétrique qu'on rattache au système régulier, en le faisant dériver de l'octaèdre par la suppression des faces alternatives.

Cette forme n'a que la moitié du nombre des facettes de l'octaèdre dont elle dérive; pour ce motif, on la désigne, ainsi que les formes obtenues par un procédé semblable, sous le nom de *formes hémiédriques*. Sa notation est $\frac{1}{2}(a : a : a)$.

(1) Il faut donc bien comprendre que dans la notation on indique, non les trois distances réelles et absolues auxquelles les faces vont couper les axes, mais le rapport de grandeur qui existe entre elles; $(a : a . 3\,a)$ représentera toujours un octaèdre pyramidé quelle que soit la valeur de a.

On rencontre encore quelques cristaux *hémiédriques* dont les formes se rattachent d'une manière analogue à l'une des formes simples du système. Tel est, par exemple, le dodécaèdre pentagonal (pl. 1, fig. 16), qu'on appelle aussi pyritoèdre, parce qu'il est une forme fréquente de la pyrite.

On le fait dériver par *hémiédrie* du cube pyramidé. Les formes complètes, ou qui ne sont pas hémiédriques, sont désignées par opposition sous le nom de *formes homoédriques*.

(Pour l'explication physique de l'hémiédrie, nous renvoyons à un Mémoire de M. Delafosse sur les formes hémiédriques.)

Deuxième système. — Système tétragonal ou système du prisme à base carrée.

En examinant différents cristaux de molybdate de plomb ou de tungstate de plomb qui se rencontrent en octaèdres (pl. 2, fig. 1), il est facile de reconnaître que ces octaèdres ne sont pas réguliers; en effet, les angles de P avec P',

de P' avec P'',

de P'' avec P''',

de P^{IV} avec P^{V},

sont de 99° 40′; tandis que l'inclinaison des faces P sur P^{IV},

P' sur P^{V}, etc.,

est de 131° 30′. En se fondant sur ces remarques, on peut par un calcul géométrique trouver que les axes AA′ BB′ contenus dans le plan horizontal sont égaux, et que l'axe vertical C C′ est plus grand dans un certain rapport. Les faces sont des triangles isocèles, tandis que les faces de l'octaèdre régulier sont des triangles équilatéraux.

Il existe une symétrie complète autour d'un axe (qui est ici vertical); mais cette symétrie n'existe pas autour des deux autres. En d'autres termes, si on fait tourner le cristal autour de l'un des axes, les droites aboutissant aux sommets qui se présentent à l'observateur sont les arêtes d'angles dièdres parfaitement égaux; et en faisant, au contraire, tourner le cristal autour de l'un des autres axes, on rencontre des angles dièdres différents.

Si on porte ensuite son attention sur les angles solides, on remarque qu'à chacun d'eux on trouve quatre angles plans. En appelant *angles solides semblables ou de même espèce* des angles solides formés par l'assemblage d'angles plans égaux, on voit que les deux angles solides C et C′ sont semblables entre eux, que les quatre angles A, A′ B, B′ sont aussi semblables entre eux et différents des angles C et C′. Par conséquent, lorsqu'on fait tourner le cristal autour d'un certain axe, les angles solides qui se présentent à l'observateur sont tous semblables; en faisant au contraire tourner le cristal autour de l'un des deux autres axes, on rencontre des angles solides différents.

Les octaèdres, dont nous venons de parler, sont le point de départ

d'une série de formes qui présentent le même genre de symétrie, et dont l'ensemble constitue le deuxième système cristallin.

Dans ce système, si on joint par des droites les angles opposés de l'octaèdre qui sert de forme fondamentale, on voit que ces axes sont rectangulaires, que deux d'entre eux sont égaux, que le troisième est différent; de sorte que chaque face va rencontrer deux des axes à une distance quelconque a, et le troisième à une autre distance c, laquelle n'a aucun rapport commensurable nécessaire avec a.

La notation de cette forme est donc $(a : a : c)$. L'axe c est désigné sous le nom d'axe principal, on le place dans une position verticale; les deux autres sont appelés axes *secondaires*, on tourne ordinairement l'un d'eux vers l'observateur. Les axes qui joignent des angles *semblables* sont dits *de même espèce*. Les axes secondaires sont donc de même espèce, et l'axe principal est d'espèce différente. On appelle *base*, la section du cristal faite par un plan mené par les axes secondaires. Dans l'octaèdre fondamental de ce système, cette base est un carré.

Le rapport de grandeur de l'axe principal aux axes secondaires varie d'une série cristalline à l'autre; ainsi, pour le molybdate et le tungstate de plomb, ce rapport $= \sqrt{2,47}$, et pour le tungstate de chaux, il est $= \sqrt{1,1}$. Dans une même série, ce rapport est constant. Quelque variées que soient les formes dérivées, il forme entre elles un lien qui les ramène à une sorte d'unité. Il peut donc servir à distinguer les corps ou à les rapprocher, établir leur dissemblance ou leur *isomorphisme*.

Les formes simples du système tétragonal sont :

1° Les octaèdres à base carrée, à savoir :

L'octaèdre fondamental $(a : a : c)$. Voir la première figure, pl. 2;

Les octaèdres à base carrée du premier ordre dont les faces rencontrent les axes secondaires aux mêmes points que celles de la forme fondamentale, et qui sont seulement plus aigus ou plus obtus $(a : a : m\,c)$;

m désigne ici des nombres simples, tels que 1, 2, 3, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$;

Les octaèdres à base carrée du *second ordre*, dont les faces formeraient troncatures sur les arêtes terminales (on appelle ainsi celles qui aboutissent aux sommets) des octaèdres du premier ordre.

Ces octaèdres ont exactement la même forme que les précédents; ils ne peuvent en être distingués que lorsqu'ils se présentent en combinaison, parce qu'alors on reconnaît que leurs faces sont placées autrement par rapport aux axes. Chacune d'elles est parallèle à l'un des axes horizontaux $(a : \infty a : m\,c)$.

On peut aisément faire dériver les octaèdres du premier et du second ordre de l'octaèdre fondamental par une construction analogue à celle que nous avons indiquée en parlant de la dérivation des formes dans le système régulier; seulement ici la construction ne doit pas se répéter, parce que la disposition des faces n'est la même qu'autour de l'axe principal.

2° Les faces terminales parallèles aux axes secondaires ($\infty a : \infty a : c$).

On ne les trouve jamais isolées, mais toujours comme troncatures aux sommets des octaèdres (pl. 2, fig. 2), ou comme base des prismes droits à base carrée.

3° Les prismes droits à base carrée du premier ordre ($a : a : \infty c$), du deuxième ordre ($a : \infty a : \infty c$). Ces prismes, construits comme l'indique la notation, seraient ouverts aux deux extrémités. On ne les rencontre jamais seuls. A leurs sommets se trouvent toujours, soit les faces terminales, soit des octaèdres. Il en est de même pour les formes simples suivantes.

4° Le dioctaèdre, formé de deux pyramides à huit faces réunies, base à base ($a : n a : m c$). Il ne se trouve jamais isolé. On le rencontre en combinaison : par exemple, dans l'idocrase.

5° Les prismes à huit pans ($a : n a : \infty c$).

Formes hémiédriques.

La pyrite de cuivre cristallise en tétraèdres irréguliers qui dérivent de l'octaèdre ($a : a : c$), comme le tétraèdre régulier dérive de ($a : a : a$).

Combinaisons des formes.

Nous donnons quelques exemples de formes cristallines complexes, avec la notation de chacune des formes simples qui en font partie.

Premier exemple. Combinaison de l'octaèdre fondamental et du prisme droit du premier ordre.

Biarséniate ou biphosphate de potasse (pl. 2, fig. 3). L'angle des pans du prisme, est de 90°. C'est donc un prisme à base carrée.

L'inclinaison de deux des faces de la pyramide est de 122° 16′.

L'inclinaison d'une de ces faces sur l'un des pans du prisme est de 133° 12′. D'où il suit que l'inclinaison d'une face de la pyramide supérieure sur une face de la pyramide inférieure est de 2 (133° 12′ — 90). = 86° 24′.

L'octaèdre, dont les arêtes *latérales* sont ici modifiées par les pans du prisme est donc bien un octaèdre, symétrique seulement autour d'un axe parallèle aux arêtes du prisme.

On calculerait facilement le rapport de longueur de l'axe c aux axes a, on trouverait 0,664 ou $\sqrt{0,4409}$.

La zircone a la même forme; l'axe vertical = $\sqrt{0,4101}$, en prenant la longueur des autres pour unité.

L'étain oxidé cristallise de même; son axe vertical = $\sqrt{0,434}$.

On a vu que le molybdate de plomb se rencontrait en octaèdre; mais cet octaèdre est souvent modifié par le prisme droit et par les faces basiques (pl. 2, fig. 4).

Deuxième exemple. Dans le cyanure de mercure (pl. 2, fig. 5), nous

trouvons une combinaison de l'octaèdre fondamental P = $(a:a:c)$, d'un octaèdre plus aigu du second ordre S = $(a:\infty a:2c)$, et d'un prisme droit du second ordre M = $(a:\infty a:\infty c)$ (1).

TROISIÈME EXEMPLE. Sulfate d'argent et d'ammoniaque, séléniate d'argent et d'ammoniaque, chromate d'argent et d'ammoniaque (fig. 6, pl. 2).

o Octaèdre à base carrée;

M Prisme droit du deuxième ordre;

d Prisme droit du premier ordre;

P Faces basiques.

$o : d = 127° 13'$ dans le sulfate (2);

$= 127° 16'$ dans le séléniate;

$= 127° 46'$ dans le chromate.

QUATRIÈME EXEMPLE. Sulfate de nickel, séléniate de nickel, séléniate de zinc (fig. 7 et 8, pl. 2).

$\left.\begin{array}{l} P : P' = 97° 4' \\ P : P'' = 138° 56' \end{array}\right\}$ dans le séléniate de nickel.

Dans le sulfate de nickel, $P : P' = 139° 17'$;

Dans le séléniate de zinc, $P : P'' = 138° 53'$.

Dans la figure 8, pl. 2 :

P forme fondamentale $(a:a:c)$;

o octaèdre du deuxième ordre $(a:\infty a:c)$;

e prisme droit du deuxième ordre $(a:\infty a:\infty c)$;

g faces terminales $(\infty a:\infty a:c)$.

Les cristaux de ce système ne sont point homogènes dans toutes les directions. Ils ont une élasticité variable qui détermine, d'une part, des inégalités dans les clivages, et, d'autre part, les phénomènes de la *double réfraction à un axe*. L'axe principal est l'axe de double réfraction.

Troisième système. — Système hexagonal ou rhomboédrique.

Les formes de ce système sont, comme celles du système tétragonal, parfaitement symétriques autour d'un axe principal. Mais elles en diffèrent en ce que leur contour présente 6, 12, 24 faces, tandis que dans le dernier on en trouve seulement 4, 8 ou 16.

On est conduit ainsi à les rapporter à quatre axes, dont trois sont égaux entre eux et se coupent dans un même plan sous des angles de 60°, tandis que le quatrième de valeur différente leur est perpendiculaire.

Les formes simples principales de ce système sont :

(1) On s'est borné à représenter dans la figure la moitié supérieure du cristal. Cela suffit ; car, dans toutes les formes homoédriques, chaque face a une face parallèle ; et, dès lors, la forme du sommet supérieur fait connaître complétement celle du sommet inférieur.

(2) Pour éviter les longueurs, au lieu de dire : l'inclinaison de la face *o* sur la face $d = 127° 13'$, on écrit $o : d = 127° 13'$.

1° Le dodécaèdre hexagonal pris pour forme fondamentale (pl. 2, fig. 9). Toutes ses faces sont des triangles isocèles; sa notation est ($a : a : \infty\ a : c$). C'est qu'en effet chacune des arêtes horizontales de ce dodécaèdre rencontre deux des axes à la même distance a, et est parallèle au troisième (pl. 2, fig. 10).

Les dodécaèdres dérivés ($a : a : \infty\ a : mc$) du premier ordre, et les dodécaèdres dérivés ($2a : a : 2a : mc$) du deuxième ordre.

2° Les faces terminales basiques ($\infty\ a : \infty\ a : \infty\ a : c$), qui sont parallèles au plan des trois axes secondaires. Elles n'existent jamais seules.

3° Les prismes à six pans du premier ordre ($a : a : \infty\ a : \infty\ c$), les prismes du deuxième ordre ($2a : a : 2a : \infty\ c$).

Ces prismes doivent toujours être limités, soit par des faces terminales, soit par des dodécaèdres.

Cette remarque s'applique aux formes suivantes.

4° Les didodécaèdres ($a : na : pa : mc$).

5° Les prismes à douze pans ($a : na : pa : \infty\ c$).

PREMIER EXEMPLE. Cristal de roche (pl. 2, fig. 11), combinaison d'un prisme à six pans avec le dodécaèdre hexagonal.

DEUXIÈME EXEMPLE. Chaux phosphatée, plomb phosphaté (pl. 2, fig. 12).

Dans ces deux substances, les angles correspondants sont égaux; dans l'une et l'autre, on trouve pour la valeur de l'axe principal $\sqrt{0,54}$ en prenant pour unité celle des trois axes secondaires.

Formes hémiédriques.

Les formes *hémiédriques* de ce système se rencontrent plus fréquemment que les formes qui ont toutes leurs faces, qu'on appelle, par opposition, *homoédriques*. Les principales sont :

1° Les rhomboèdres;

2° Les scalénoèdres.

En supprimant les faces alternatives de la pyramide supérieure du dodécaèdre (pl. 2, fig. 9) et les faces de la pyramide inférieure qui leur sont parallèles, et prolongeant les autres jusqu'à intersection mutuelle, on obtient le rhomboèdre (pl. 2, fig. 13) (fer oligiste, carbonate de chaux, nitrate de soude), lequel est compris sous six faces, qui sont des *rhombes*.

L'axe principal joint deux angles solides opposés, dont chacun est formé par la réunion de trois angles plans égaux, caractère qui n'appartient pas aux six autres angles solides. Les axes secondaires joignent les milieux des arêtes latérales opposées. Il faut remarquer que ces arêtes sont en zigzag, et ne sont pas contenues dans un même plan.

En supprimant dans le dodécaèdre les faces que nous avons conservées pour la construction précédente, et prolongeant jusqu'à intersection les faces que nous avons supprimées, on obtient un rhomboèdre en tout

semblable au premier, et qui n'en diffère que par sa position relativement aux axes. On l'appelle rhomboèdre du deuxième ordre.

On désigne le rhomboèdre fondamental du premier ordre par

$$\tfrac{1}{2}(a:a:\infty a:c),$$

celui du second ordre par $\tfrac{1}{2}(a':a':\infty a':c)$

De ces rhomboèdres on peut en faire dériver d'autres plus aigus ou plus obtus. Leur notation est:

$$\tfrac{1}{2}(a:a:\infty a:mc),$$
$$\tfrac{1}{2}(a':a':\infty a':mc).$$

Le rhomboèdre $\frac{1}{2}(a':a':\infty a':\frac{1}{4}c)$ est appelé premier rhomboèdre obtus.

$\frac{1}{2}(a:a:\infty a:\frac{1}{4}c)$ est du deuxième rhomboèdre obtus;

$\frac{1}{2}(a':a':\infty a':2c)$ est du premier rhomboèdre aigu;

$\frac{1}{2}(a:a:a\infty:4c)$ est du deuxième rhomboèdre aigu.

Les rhomboèdres se trouvent souvent combinés entre eux, avec les faces basiques et avec les prismes à 6 ou 12 pans.

PREMIER EXEMPLE. *Corindon* (pl. 2, fig. 15) *rhomboèdre et faces basiques.* Les faces basiques sont dominantes.

Sulfure de mercure (pl. 2, fig. 15). Tantôt les faces basiques prédominent, tantôt le développement des faces est si égal, qu'on prendrait au premier aspect la combinaison pour un octaèdre.

DEUXIÈME EXEMPLE. Sulfophosphate de soude (pl. 2, fig. 14).

C'est une combinaison d'un rhomboèdre avec son premier rhomboèdre obtus et avec les faces basiques qui sont très prédominantes.

TROISIÈME EXEMPLE. Argent antimonié sulfuré (pl. 2, fig. 16).

Combinaison du rhomboèdre $\frac{1}{2}(a:a:\infty a:c)$ avec un prisme à six pans du deuxième ordre $(2a:a:2a:\infty c)$.

Les scalénoèdres (pl. 2, fig. 17) (carbonate de chaux) sont compris sous douze triangles scalènes. Ils dérivent par hémiédrie du didodécaèdre.

On les rencontre souvent combinés avec les rhomboèdres (pl. 2, fig. 18) (carbonate de chaux), ou avec des prismes.

Les cristaux du système rhomboédrique offrent la double réfraction à un axe comme ceux du système tétragonal.

Le quartz a offert le premier les phénomènes de polarisation rotatoire que M. Biot a retrouvés depuis dans diverses dissolutions, par exemple de sucre, d'acide tartrique, etc., dans l'essence de térébenthine.

On peut appliquer cette propriété à l'étude de la nature et de la constitution des composés chimiques.

Quatrième système. — Système rhombique, ou système prismatique rectangulaire droit.

L'octaèdre qui sert de forme fondamentale dans ce système est un octaèdre à base *rhombe* (pl. 3, fig. 1 et 2) dont les axes rectangulaires sont

inégaux et n'ont aucun rapport de longueur nécessaire ($a : b : c$). Telle est la forme du soufre cristallisé à froid. Pour cette substance on trouve:

P : P′ = 106°38′

P : P′, = 84°58 P′, est la face parallèle à P‴

P : P″ = 143°17′.

On peut faire dériver de l'octaèdre fondamental d'autres octaèdres qui seront encore à base rhombe.

1° *En prolongeant l'un quelconque des axes de manière à le rendre double, triple, et en laissant les deux autres constants.* On place dans chacun des huit angles trièdres que les axes forment en se coupant, une facette qui va rencontrer ces droites aux trois distances :

	a	b	mc
ou	a	nb	c
ou	pa	b	c

et on obtient ainsi le nouvel octaèdre;

2° *En faisant varier à la fois, et indépendamment l'un de l'autre, deux des axes et laissant le troisième invariable.* On achève la construction comme on vient de l'expliquer.

Si l'un des facteurs m, n, p, est infini, on tombe sur un prisme *vertical*, ou sur un prisme *horizontal;* dans le dernier cas, on indique ordinairement si les arêtes de ce prisme sont parallèles à la plus grande ou à la plus petite des diagonales de la base, c'est-à-dire au plus grand ou au plus petit des deux axes horizontaux.

Si deux des facteurs m, n, p, sont infinis, on obtient deux faces parallèles entre elles et parallèles l'une et l'autre au plan des deux autres axes.

Ces faces, et les prismes que nous venons d'indiquer, n'existent jamais seuls. On rencontre toujours ces formes combinées entre elles ou avec des octaèdres.

Combinaison des formes.

PREMIER EXEMPLE. Sulfate d'argent, séléniate d'argent, sulfate de soude anhydre, séléniate de soude anhydre (pl. 3, fig. 2 et 3).

P octaèdre à base rhombe $\left\{\begin{array}{l} P : P' = 135°41 \\ P : P'' = 123°43' \\ P' : P'' = 105°42 \end{array}\right\}$ dans le sulfate de soude.

P : P′ = 134°22′ dans le séléniate de soude;
= 136°20′ dans le sulfate d'argent;
= 135°42′ dans le séléniate d'argent.

d $(a : \infty b : \infty c)$;

n $(a : b : \infty c)$;

o $(a : b : \frac{1}{2} c)$.

Les faces o, o' forment au sommet un angle solide, plus obtus que l'angle correspondant de l'octaèdre P, P′. On dit alors que ce dernier octaèdre a reçu un *pointement*.

DEUXIÈME EXEMPLE. Sulfate de magnésie, sulfate de zinc, sulfate de nickel (1) (pl. 3, fig. 4 et 5).

o Octaèdre fondamental $(a:b:c)$;
g Prisme vertical $(a:b:\infty c)$;
h Faces verticales isolées $(a:\infty b:\infty c)$;
f Prisme horizontal $(a:\infty b:c)$.

TROISIÈME EXEMPLE. Sulfate, séléniate, chromate, manganate de potasse (pl. 3, fig. 6).

o $(a:b:c)$;
n $(\infty a:b:c)$;
M $(a:b:\infty c)$;
h $(\infty a:b:\infty c)$;
$2m$ $(a:2b:\infty c)$;
g $(a:\infty b:\infty c)$.

QUATRIÈME EXEMPLE. Hyperchlorates et hypermanganates de potasse et d'ammoniaque (pl. 3, fig. 7).

On trouve M : M = 103°58′ dans l'hyperchlorate de potasse;
= 103° dans l'hypermanganate de potasse;
= 102°20′ dans l'hyperchlorate d'ammoniaque;
= 103° dans l'hypermangate d'ammoniaque;
l : *l* = 101°19′ dans l'hyperchlorate de potasse;
= 101°40′ dans l'hypermanganate de potasse.
= 102°4′ dans l'hyperchlorate d'ammoniaque;
= 102° dans l'hypermanganate d'ammoniaque.

CINQUIÈME EXEMPLE. Sulfate de barite, de strontiane, de plomb (pl. 3, fig. 8).

M Prisme horizontal parallèle à la plus grande diagonale $(\infty a:b:c)$;
O Prisme horizontal parallèle à la plus petite diagonale $(a:\infty b:c)$;
P Faces isolées verticales parallèles à la petite diagonale $(a:\infty b:\infty c)$.

SIXIÈME EXEMPLE. Carbonate de barite (pl. 3, fig. 9).

M Prisme vertical $(a:b:\infty c)$;
P Prisme horizontal $(a:\infty b:c)$;
h Faces isolées verticales $(a:\infty b:\infty c)$.

On trouve aussi ce corps, ainsi que le carbonate de strontiane, le carbonate de chaux (arragonite) et le carbonate de plomb, sous la forme (pl. 3, fig. 10).

y Octaèdre à base rhombe $(a:b:c)$.

Les autres faces sont les mêmes que dans la figure précédente.

Pour tous ces corps les valeurs des axes sont sensiblement les mêmes.

Les cristaux de ce système et des deux systèmes suivants jouissent de la double réfraction à deux axes.

(1) Ce sulfate de nickel ne contient pas la même proportion d'eau que le sulfate qui cristallise dans le système tétragonal.

Cinquième système. — Système monoklinoédrique. — Système prismatique rectangulaire oblique.

Les formes simples de ce système sont les mêmes que les formes du système rhombique; on les rapporte comme celles-ci à trois axes inégaux, mais on ne peut plus prendre ces axes rectangulaires, et il en résulte un aspect entièrement différent, qu'un exemple fera mieux reconnaître.

En examinant la forme de l'oxalate neutre de potasse (pl. 3, fig. 11), on y retrouve au premier abord la symétrie du système rhombique.

Les faces o et r formeraient un octaèdre $(a:b:c)$;

— m et n seraient $(\infty a:b:c)$;

La face h serait $(\infty a:b:\infty c)$;

Et la face b serait $(\infty a:\infty b:c)$.

Mais dans cette hypothèse les angles de o et b, et de r et b', devraient être égaux; on trouve :

$o:b = 106° 54'$;

$r:b' = 126° 10'$.

De même : $o:h = 113° 20'$;

$r:h = 129° 14'$.

Et ces angles seraient encore égaux si l'oxalate de potasse appartenait au système rhombique.

Admettons qu'on prolonge les faces o et r jusqu'à intersection, et qu'on supprime toutes les autres. L'octaèdre ainsi formé ne sera pas régulier; car l'angle $o:r'$ diffère de $o:r$.

Ce ne sera pas un octaèdre à base carrée, car $o:r''$ diffère de $o:o$.

Ce ne sera pas un octaèdre à base rhombique, car l'angle $o:o$ diffère de l'angle $r:r$.

Si on joint les angles opposés par des droites, les trois axes ainsi menés sont inégaux, et de plus ne sont pas rectangulaires.

L'un d'eux est perpendiculaire sur le plan des deux autres qui se coupent sous un angle de 69° 5'. (Cette inclinaison des deux axes change d'une série cristalline à l'autre.) Pour regarder le cristal, on le place ordinairement de manière que l'un des deux axes obliques soit vertical, que l'autre axe oblique soit dans un plan vertical dirigé de l'avant à l'arrière, et que par suite le troisième axe soit horizontal et dirigé de gauche à droite.

Les faces o et r de l'octaèdre vont rencontrer les axes à même distance, et néanmoins ne sont pas égales entre elles.

Il résulte de cette inégalité, ou dissymétrie, qu'une moitié d'octaèdre, par exemple les deux faces antérieures o et les deux faces postérieures qui leur sont parallèles, peuvent exister seules dans une combinaison, sans que l'autre moitié r y apparaisse nécessairement.

On doit remarquer que la symétrie extérieure des cristaux de ce système n'entraîne en aucune façon l'égalité dans les dimensions des faces d'une même forme simple.

Il arrive souvent que ces faces acquièrent, soit par accident et par suite de la position du cristal au moment de sa formation, soit pour toute autre cause, un développement très différent; mais dans toutes ces variations apparentes l'inclinaison mutuelle des facettes reste immuable (1).

Ainsi, l'angle de deux faces de l'octaèdre, qui se coupent suivant une de ses arêtes, est de 109° 28′, l'angle de deux faces du cube est de 90°; du dodécaèdre est de 120°.

Les inclinaisons des facettes dans les quatre autres formes simples peuvent être déterminées par le calcul lorsqu'on connaît les coefficients m et n.

Ces coefficients peuvent avoir des valeurs numériques différentes; mais il résulte de la théorie d'Haüy, et l'expérience prouve, que ce sont toujours des nombres simples, tels que 1, 2, 3, etc. Une loi semblable se reproduira dans tous les systèmes de cristallisation.

On trouve aussi facilement l'inclinaison mutuelle des faces qui, dans une combinaison, appartiennent à des formes simples différentes. Réciproquement, quand l'observation a fait connaître les angles, la trigonométrie rectiligne ou la géométrie analytique conduisent à la valeur des *paramètres* qui déterminent la position de chacune des facettes.

Formes hémiédriques.

Deux formes susceptibles de se combiner appartiennent au même système cristallin. Or parmi les cristaux de *cuivre gris* on en rencontre avec la forme (pl. 1, fig. 13), et parmi ceux du borate de magnésie on en trouve de la forme (pl. 1, fig. 14).

Dans les unes et dans les autres, les faces s sont au nombre de quatre. Si elles se repétaient dans les huit angles trièdres formés par les intersections des trois axes, on devrait y reconnaître l'octaèdre.

Ici les facettes alternatives ont disparu. En prolongeant celles qui subsistent jusqu'à intersection mutuelle, on forme un *tétraèdre* régulier (pl. 1, fig. 15), qui se présente aussi isolé. Ce tétraèdre est une forme dissymétrique qu'on rattache au système régulier, en le faisant dériver de l'octaèdre par la suppression des faces alternatives.

Cette forme n'a que la moitié du nombre des facettes de l'octaèdre dont elle dérive; pour ce motif, on la désigne, ainsi que les formes obtenues par un procédé semblable, sous le nom de *formes hémiédriques*. Sa notation est $\frac{1}{2}(a:a:a)$.

(1) Il faut donc bien comprendre que dans la notation on indique, non les trois distances réelles et absolues auxquelles les faces vont couper les axes, mais le rapport de grandeur qui existe entre elles : $(a:a.3a)$ représentera toujours un octaèdre pyramidé quelle que soit la valeur de a.

On rencontre encore quelques cristaux *hémiédriques* dont les formes se rattachent d'une manière analogue à l'une des formes simples du système. Tel est, par exemple, le dodécaèdre pentagonal (pl. 1, fig. 16), qu'on appelle aussi pyritoèdre, parce qu'il est une forme fréquente de la pyrite.

On le fait dériver par *hémiédrie* du cube pyramidé. Les formes complètes, ou qui ne sont pas hémiédriques, sont désignées par opposition sous le nom de *formes homoédriques*.

(Pour l'explication physique de l'hémiédrie, nous renvoyons à un Mémoire de M. Delafosse sur les formes hémiédriques.)

Deuxième système. — Système tétragonal ou système du prisme à base carrée.

En examinant différents cristaux de molybdate de plomb ou de tungstate de plomb qui se rencontrent en octaèdres (pl. 2, fig. 1), il est facile de reconnaître que ces octaèdres ne sont pas réguliers; en effet, les angles de P avec P',

de P' avec P'',

de P'' avec P''',

de P^{IV} avec P^{V},

sont de 99° 40′; tandis que l'inclinaison des faces P sur P^{IV},

P' sur P^{V}, etc.,

est de 131° 30′. En se fondant sur ces remarques, on peut par un calcul géométrique trouver que les axes AA′ BB′ contenus dans le plan horizontal sont égaux, et que l'axe vertical C C′ est plus grand dans un certain rapport. Les faces sont des triangles isocèles, tandis que les faces de l'octaèdre régulier sont des triangles équilatéraux.

Il existe une symétrie complète autour d'un axe (qui est ici vertical); mais cette symétrie n'existe pas autour des deux autres. En d'autres termes, si on fait tourner le cristal autour de l'un des axes, les droites aboutissant aux sommets qui se présentent à l'observateur sont les arêtes d'angles dièdres parfaitement égaux; et en faisant, au contraire, tourner le cristal autour de l'un des autres axes, on rencontre des angles dièdres différents.

Si on porte ensuite son attention sur les angles solides, on remarque qu'à chacun d'eux on trouve quatre angles plans. En appelant *angles solides semblables ou de même espèce* des angles solides formés par l'assemblage d'angles plans égaux, on voit que les deux angles solides C et C′ sont semblables entre eux, que les quatre angles A, A′ B, B′ sont aussi semblables entre eux et différents des angles C et C′. Par conséquent, lorsqu'on fait tourner le cristal autour d'un certain axe, les angles solides qui se présentent à l'observateur sont tous semblables; en faisant au contraire tourner le cristal autour de l'un des deux autres axes, on rencontre des angles solides différents.

Les octaèdres, dont nous venons de parler, sont le point de départ

d'une série de formes qui présentent le même genre de symétrie, et dont l'ensemble constitue le deuxième système cristallin.

Dans ce système, si on joint par des droites les angles opposés de l'octaèdre qui sert de forme fondamentale, on voit que ces axes sont rectangulaires, que deux d'entre eux sont égaux, que le troisième est différent; de sorte que chaque face va rencontrer deux des axes à une distance quelconque a, et le troisième à une autre distance c, laquelle n'a aucun rapport commensurable nécessaire avec a.

La notation de cette forme est donc $(a : a : c)$. L'axe c est désigné sous le nom d'axe principal, on le place dans une position verticale; les deux autres sont appelés axes *secondaires*, on tourne ordinairement l'un d'eux vers l'observateur. Les axes qui joignent des angles *semblables* sont dits *de même espèce*. Les axes secondaires sont donc de même espèce, et l'axe principal est d'espèce différente. On appelle *base*, la section du cristal faite par un plan mené par les axes secondaires. Dans l'octaèdre fondamental de ce système, cette base est un carré.

Le rapport de grandeur de l'axe principal aux axes secondaires varie d'une série cristalline à l'autre; ainsi, pour le molybdate et le tungstate de plomb, ce rapport $= \sqrt{2,47}$, et pour le tungstate de chaux, il est $= \sqrt{1,1}$. Dans une même série, ce rapport est constant. Quelque variées que soient les formes dérivées, il forme entre elles un lien qui les ramène à une sorte d'unité. Il peut donc servir à distinguer les corps ou à les rapprocher, établir leur dissemblance ou leur *isomorphisme*.

Les formes simples du système tétragonal sont :

1° Les octaèdres à base carrée, à savoir :

L'octaèdre fondamental $(a : a : c)$. Voir la première figure, pl. 2;

Les octaèdres à base carrée du premier ordre dont les faces rencontrent les axes secondaires aux mêmes points que celles de la forme fondamentale, et qui sont seulement plus aigus ou plus obtus $(a : a : m\,c)$;

m désigne ici des nombres simples, tels que $1, 2, 3, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$;

Les octaèdres à base carrée du *second ordre*, dont les faces formeraient troncatures sur les arêtes terminales (on appelle ainsi celles qui aboutissent aux sommets) des octaèdres du premier ordre.

Ces octaèdres ont exactement la même forme que les précédents; ils ne peuvent en être distingués que lorsqu'ils se présentent en combinaison, parce qu'alors on reconnaît que leurs faces sont placées autrement par rapport aux axes. Chacune d'elles est parallèle à l'un des axes horizontaux $(a : \infty a : m\,c)$.

On peut aisément faire dériver les octaèdres du premier et du second ordre de l'octaèdre fondamental par une construction analogue à celle que nous avons indiquée en parlant de la dérivation des formes dans le système régulier; seulement ici la construction ne doit pas se répéter, parce que la disposition des faces n'est la même qu'autour de l'axe principal.

2° Les faces terminales parallèles aux axes secondaires ($\infty a : \infty a : c$).

On ne les trouve jamais isolées, mais toujours comme troncatures aux sommets des octaèdres (pl. 2, fig. 2), ou comme base des prismes droits à base carrée.

3° Les prismes droits à base carrée du premier ordre ($a : a : \infty c$), du deuxième ordre ($a : \infty a : \infty c$). Ces prismes, construits comme l'indique la notation, seraient ouverts aux deux extrémités. On ne les rencontre jamais seuls. A leurs sommets se trouvent toujours, soit les faces terminales, soit des octaèdres. Il en est de même pour les formes simples suivantes.

4° Le dioctaèdre, formé de deux pyramides à huit faces réunies, base à base ($a : n a : m c$). Il ne se trouve jamais isolé. On le rencontre en combinaison : par exemple, dans l'idocrase.

5° Les prismes à huit pans ($a : n a : \infty c$).

Formes hémiédriques.

La pyrite de cuivre cristallise en tétraèdres irréguliers qui dérivent de l'octaèdre ($a : a : c$), comme le tétraèdre régulier dérive de ($a : a : a$).

Combinaisons des formes.

Nous donnons quelques exemples de formes cristallines complexes, avec la notation de chacune des formes simples qui en font partie.

Premier exemple. Combinaison de l'octaèdre fondamental et du prisme droit du premier ordre.

Biarséniate ou biphosphate de potasse (pl. 2, fig. 3). L'angle des pans du prisme, est de 90°. C'est donc un prisme à base carrée.

L'inclinaison de deux des faces de la pyramide est de 122° 16′.

L'inclinaison d'une de ces faces sur l'un des pans du prisme est de 133° 12′. D'où il suit que l'inclinaison d'une face de la pyramide supérieure sur une face de la pyramide inférieure est de 2 (133° 12′ — 90). = 86° 24′.

L'octaèdre, dont les arêtes *latérales* sont ici modifiées par les pans du prisme est donc bien un octaèdre, symétrique seulement autour d'un axe parallèle aux arêtes du prisme.

On calculerait facilement le rapport de longueur de l'axe c aux axes a, on trouverait 0,664 ou $\sqrt{0,4409}$.

La zircone a la même forme; l'axe vertical = $\sqrt{0,4101}$, en prenant la longueur des autres pour unité.

L'étain oxidé cristallise de même; son axe vertical = $\sqrt{0,434}$.

On a vu que le molybdate de plomb se rencontrait en octaèdre; mais cet octaèdre est souvent modifié par le prisme droit et par les faces basiques (pl. 2, fig. 4).

Deuxième exemple. Dans le cyanure de mercure (pl. 2, fig. 5), nous

« Cet appareil, représenté pl. 3, fig. 20 et 21, se compose d'un cercle vertical de cuivre, gradué sur son bord et tournant autour d'un axe horizontal AA, lequel est lui-même porté sur un pied CP. L'axe AA est percé dans toute sa longueur pour laisser passer un autre axe intérieur *aa*, dont l'extrémité saillante porte plusieurs pièces à mouvements rectangulaires sur lesquelles on fixe, avec de la cire molle, le cristal dont on veut mesurer les angles.

» Pour se servir du goniomètre, il faut se placer en face de quelque édifice qui offre plusieurs lignes horizontales parallèles les unes aux autres. Alors on pose sa base sur quelque plan horizontal, de manière que son limbe devienne vertical et perpendiculaire, ou à peu près perpendiculaire, aux lignes qui doivent servir de mire.

» La première condition peut être aisément remplie en alignant le plan du limbe sur quelques unes des lignes verticales que l'édifice présente. Cela fait, on place l'œil tout près du cristal, et, regardant l'édifice par réflexion sur une de ses faces, on tourne celle-ci de manière qu'une des lignes horizontales les plus hautes, ainsi aperçue, coïncide avec une des lignes inférieures vues directement. Je dirai tout à l'heure comment on peut arriver à cette condition. Quand on l'a obtenue, on fait tourner de nouveau l'axe *aa*, jusqu'à ce que la même coïncidence s'observe de même sur l'autre face dont on veut mesurer l'angle dièdre avec la première; c'est à quoi l'on parvient également par quelques essais. Or, lorsque cette coïncidence peut ainsi s'obtenir successivement sur les deux faces sans changer la place de l'œil, sans toucher au cristal, et par la seule rotation de l'axe *aa*, on est sûr que l'intersection des deux surfaces est elle-même exactement horizontale, et par conséquent parallèle à l'axe *aa*. Dès lors on ne touche plus au cristal; mais partant d'une des positions dans lesquelles la réflexion s'observe sur une des deux surfaces, on tourne le limbe jusqu'à ce que la réflexion et la coïncidence s'observent de même sur l'autre. Ce mouvement s'opère au moyen du grand axe AA, qui fait tourner avec lui l'axe *aa*, le cristal et le limbe.

» L'arc, dont celui-ci a tourné, est mesuré par la division tracée sur le limbe, et il est évidemment égal au supplément de l'angle dièdre formé par les deux surfaces. Mais la division tracée sur le limbe est écrite de manière à indiquer l'angle même, du moins quand on a d'abord mis l'index sur le point zéro.

» Pour que l'application de ce procédé soit facile et sûre, il faut que les dimensions du cristal et sa distance à l'œil puissent être considérées comme infiniment petites, comparativement à l'éloignement des objets qui servent de mire; car si cela a lieu, la fixité de l'œil n'est plus une condition nécessaire, pas plus qu'elle ne l'est, par exemple, dans les observations que l'on fait en mer avec les instruments de réflexion. Ainsi, en plaçant l'œil tout près du cristal, le rapprochement des lignes de mire

pourra, en quelque sorte, être indéfini. M. Wollaston se borne à placer l'instrument dans une chambre, à quelque distance d'une fenêtre dont les barreaux lui servent de ligne de mire, et dont les montants règlent la verticalité du plan du limbe en l'alignant sur leur direction. Mais, à moins d'avoir une adresse égale à celle de cet habile observateur, il ne faut pas se hasarder à prendre des mires si voisines; car toutes les chances d'erreur augmentent avec leur rapprochement.

» On fera bien, en général, de se régler sur les lignes, tant horizontales que verticales, d'un édifice éloigné de soixante à quatre-vingts mètres. Alors, pour rendre la première face du cristal perpendiculaire au limbe, on dirigera d'abord la queue *to* parallèlement à sa surface (fig. 8); puis, sans la sortir de cette direction, on la tournera sur son axe, jusqu'à ce que l'image réfléchie d'une des lignes horizontales devienne parallèle à l'image directe, et puisse lui être rendue coïncidente par le seul mouvement de l'axe *aa*. Cela fait, on essaiera si la même condition est remplie pour l'autre face du cristal; et comme, en général, elle ne se trouvera pas satisfaite, on la remplira en tournant la branche *bc* autour du point *c* sans toucher à la tige *to;* ce mouvement étant perpendiculaire au plan du limbe, ne devra pas altérer la perpendicularité de la première face; mais, pour plus de sûreté, on tournera l'axe *aa*, pour la ramener à la coïncidence; et, comme cela arrive presque toujours, si elle avait subi quelque déviation, on la corrigerait par le seul mouvement rotatoire de la tige *to* sur son axe propre. Après une ou deux vérifications de ce genre, les coïncidences sur les deux faces s'opéreront exactement et leur angle dièdre pourra être observé. Un des avantages particuliers à ce goniomètre, c'est de pouvoir servir à mesurer les angles des plus petits fragments de cristaux, auxquels seuls même il est applicable exactement; et cela est d'autant plus heureux, que les petits cristaux paraissent être aussi les seuls dans lesquels on doive chercher une parfaite régularité de construction intime. »

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE GÉOLOGIE (1).

L'étude des propriétés des substances minérales qui entrent dans la composition de l'écorce du globe, constitue la branche des sciences naturelles qui a reçu le nom de *Minéralogie*. La *Géologie* au contraire comprend tout à la fois la description des masses minérales qui constituent les parties connues de la croûte terrestre, et l'ordre de superposition de ces masses ; cette science recherche la manière d'être des minéraux utiles,

(1) Plusieurs parties de la chimie exigeant des connaissances de géologie, nous avons cru devoir présenter dans un chapitre à part quelques notions élémentaires de cette science.

afin de guider les mineurs dans leurs explorations et leurs travaux ; enfin, elle étudie tous les phénomènes qui se rapportent à la constitution du globe, pour déduire de cet examen l'histoire des révolutions dont il a été le théâtre.

La terre présente la forme d'une sphère renflée à l'équateur et aplatie vers les pôles; le rayon à l'équateur est de 6.376.851 mètres, et l'aplatissement d'environ 1/305. Le calcul et l'observation ont démontré que la densité moyenne de la terre est environ cinq fois plus grande que celle de l'eau, c'est-à-dire près du double de la densité moyenne de la partie de l'écorce solide que nous connaissons. Ces deux faits portent à admettre que toute la masse du globe a été primitivement fluide, et que, en vertu de la gravité, les matières qui la composent ont dû se ranger, les plus denses au centre, les plus légères à la surface; c'est ainsi qu'à la surface de la terre nous voyons l'air, l'eau et l'écorce minérale disposés concentriquement et dans l'ordre de leur densité.

L'*atmosphère*, ou couche d'air qui environne le globe terrestre, n'aurait que 8 kilomètres d'épaisseur si sa densité était constante; mais comme celle-ci diminue avec l'action de la gravité, à mesure que l'on s'éloigne du centre de la terre, cette épaisseur est réellement d'environ 6 myriamètres.

Les *eaux* couvrent près des 3/4 de la surface de la terre, et leur évaporation spontanée donne naissance aux nombreux cours d'eau qui sillonnent l'écorce du globe; ce sont elles qui ont joué et jouent encore le principal rôle dans la formation des terrains de sédiment et de transport.

L'*écorce minérale* du globe est la partie dont l'étude est la plus importante, et dont nous allons nous occuper exclusivement : les masses minérales qui constituent cette écorce portent le nom de *roches*. Les roches sont des minéraux simples ou des associations de minéraux.

Des roches.

Les *roches simples* ont une composition chimique constante sur une certaine étendue; tels sont les bancs de quarz compacte ou *quarzite*, les diverses roches calcaires, la chaux sulfatée, le sel gemme, certains minerais de fer, les combustibles minéraux, les argiles et les marnes qui forment le passage aux roches composées.

Les *roches composées*, considérées en masse, présentent également une certaine constance de composition que nous pouvons appeler mécanique, c'est-à-dire que l'ensemble d'une même masse présente un mélange mécanique des mêmes minéraux et dans les mêmes proportions. Les roches composées sont dites *granitoïdes*, lorsqu'elles sont formées de minéraux cristallisés; *porphyroïdes*, lorsqu'elles sont composées d'une pâte compacte dans laquelle sont disséminés des cristaux contemporains; *amygdaloïdes*, si ces cristaux sont remplacés par des noyaux ou

amandes de couleur différente de la pâte. Les roches composées de fragments de roches plus anciennes réunis par un ciment quelconque, portent le nom de roches *arénacées;* ce sont des *brèches*, si les fragments sont anguleux; des *poudingues* ou des *conglomérats*, s'ils sont arrondis et assez gros: enfin si ces fragments sont à la fois arrondis et très petits, ils forment les *grès* qui passent par degrés insensibles aux *argiles*, dans lesquelles les fragments élémentaires sont réduits à une ténuité telle que la roche produite par leur réunion devient homogène.

Roches granitoïdes.

La plus répandue des roches granitoïdes est le *granite*, qui est formé d'un mélange de quarz, de feldspath et de mica, à l'état cristallin. Le quarz est ordinairement en grains gris ou blancs; le mica, en lames noires, brunes, vertes ou argentines; et le feldspath, blanc ou rose; beaucoup de granites contiennent à la fois deux feldspaths de couleur différente.

Les lames de mica sont quelquefois déposées parallèlement à une même direction, de manière à donner un aspect rubané à la roche qui prend alors le nom de *gneiss*.

Lorsque le quarz, au lieu d'être en grains, est cristallisé, et que le mica manque complétement, la roche prend le nom de *granite graphique*, ou de *pegmatite*. Cette dernière roche en s'altérant produit le *kaolin*, matière première de la fabrication de la porcelaine.

L'*hyalocmite* ou *greisen*, au contraire, est un granite qui ne contient presque pas de feldspath.

Dans certains granites le mica est remplacé par du talc; cette roche prend alors le nom de *protogyne;* si elle devient rubanée, elle constitue le *gneiss talqueux*.

Dans d'autres granites, au contraire, le mica est remplacé par de l'amphibole d'un beau vert, et il s'y trouve ordinairement deux feldspaths blanc et rouge; il en résulte une roche très belle connue sous le nom de *syénite*.

Roches porphyroïdes.

Les porphyres sont composés d'une pâte feldspathique ordinairement rougeâtre, englobant des cristaux de feldspath. Lorsque la pâte renferme aussi des grains ou des cristaux de quarz bipyramidé, la roche prend le nom de *porphyre quarzifère*. Lorsque la pâte devient terreuse, la roche passe aux *porphyres argileux*. Lorsque les cristaux disparaissent, la roche prend le nom de feldspath compacte ou *pétrosilex*, et de feldspath résinite ou *pechstein*, si la pâte prend en outre un éclat résineux.

Roches trachytiques.

Les *trachytes* sont des roches composées de feldspath orthose vitreux

en petits cristaux, formant une pâte âpre au toucher, remplie de cellules tapissées de petits cristaux, et souvent associée à du feldspath albite.

La présence du quarz en grains ou en cristaux dans les trachytes constitue les *porphyres trachytiques* analogues aux prophyres quarzifères.

La *dômite* est une variété particulière de trachyte à grains très fins, friable et très âpre au toucher, qui forme une partie des dômes de l'Auvergne.

Les terrains trachytiques sont associés, dans quelques localités, avec des roches vitreuses, grises ou verdâtres, et globuleuses, qui portent les noms de *perlites* ou *perlstein*, et avec une roche vitreuse, à cassure conchoïde d'un vert noirâtre très foncé, dite *obsidienne ;* la pierre ponce est de l'obsidienne devenue fibreuse par le passage d'une multitude de bulles qui l'ont traversée verticalement.

Enfin, on doit rapporter aux roches trachytiques, le *phonolite* ou *klingstein*, roche à la fois tabulaire et schisteuse, à cassure esquilleuse, remarquable par sa grande sonorité.

Roches amphiboliques.

Les *diorites* sont des roches composées d'amphibole vert ou noir, et de feldspath albite lamelleux en cristaux ordinairement maclés, présentant alors un angle rentrant obtus. Quand ces cristaux sont disséminés dans une pâte verdâtre, la roche est un *porphyre dioritique ;* c'est à cette classe qu'appartiennent en général les *ophites*, ainsi que les *amygdaloïdes* et les *variolites*, qui sont pour la plupart des *diorites amygdaloïdes*.

Par la disparition des cristaux d'albite, les diorites passent aux *amphibolites* qui sont généralement schisteuses, et qui, lorsqu'elles sont compactes, prennent le nom de *cornéennes* ou *ophanites*.

Roches pyroxéniques.

La *dolérite* est composée de pyroxène vert ou noir et de feldspath chatoyant ou labrador ; à l'état porphyroïde, elle constitue les *mélaphyres*. Les *basaltes* diffèrent des mélaphyres en ce que la pâte ne renferme pas de cristaux isolés de labrador, et sont ordinairement caractérisés par la présence de grains cristallins de péridot, d'un jaune verdâtre. Les *trapps* sont des roches compactes et noirâtres comme les basaltes, mais dont les éléments sont indiscernables.

La *lherzolite* est une roche à cassure esquilleuse, formée exclusivement de pyroxène d'un vert assez clair.

Roches hypersthéniques, diallagiques, etc.

L'*hypérite* est une roche composée de feldspath labrador et d'hypersthène, c'est à proprement dire une variété de dolérite.

L'*euphotide* est une roche composée de diallage et de feldspath compacte ou jade.

La *serpentine* seule forme souvent des masses considérables dans le sein de la terre.

Roches micacées.

Le *schiste micacé*, ou *micaschiste*, est une roche schisteuse composée de quarz et de mica, qui passe par degrés insensibles au gneiss.

Roches talqueuses.

Le *schiste talqueux* est une roche schisteuse composée de quarz et de talc, qui est fréquemment associée à des roches verdâtres, connues sous le nom de *chlorite*, *pierre ollaire*, etc.

Roches de quarz.

Le quarz compacte, ou *quarzite*, forme des couches puissantes dans certains terrains; lorsqu'il est noir, il prend le nom de quarz lydien ou *kieselschiefer*.

Le quarz *silex* se trouve surtout en rognons dans les terrains de craie.

Roches calcaires.

Les roches calcaires sont très répandues sur la surface du globe, et présentent un grand nombre de variétés, dont les principales sont :

Les *calcaires saccharoïdes* ou *marbres statuaires*, cristallins, généralement blancs ou peu colorés.

Les *calcaires compactes*, qui fournissent des marbres d'ornements, des pierres lithographiques, etc., ont une cassure esquilleuse, conchoïde ou terreuse, et sont fréquemment colorés en jaune, rouge, gris ou noir par des oxides de fer ou des matières bitumineuses.

Les *calcaires oolithiques*, très abondants dans quelques formations secondaires, ont reçu ce nom parce qu'ils sont formés de petits grains ronds soudés ensemble, offrant une certaine analogie avec des œufs de poisson.

Les *calcaires crayeux* sont blancs, terreux, friables et très abondants dans les terrains crétacés.

Les *calcaires siliceux* sont blancs, compactes, et se trouvent surtout dans les terrains tertiaires.

Les *calcaires bitumineux* sont compactes, terreux, plus ou moins colorés en brun, et exhalant une forte odeur de bitume.

Les *calcaires marneux* sont des calcaires terreux, intimement mélangés d'argile, et se délitant facilement à l'air ; lorsqu'ils contiennent la moitié environ de leur poids d'argile, ils passent aux *marnes*.

Toutes les roches calcaires indiquées ci-dessus font une vive effervescence à froid avec les acides.

Enfin, nous rangerons parmi les roches calcaires la *dolomie*, qui est un carbonate double de magnésie et de chaux.

Laves.

La composition n'est pas le seul fait qui imprime aux masses minérales des caractères assez nets et assez constants pour justifier des dénominations particulières. Quelquefois certains modes de formation donnent aux roches un caractère indélébile, quelle que soit du reste leur composition : telles sont les roches volcaniques actuelles ou laves, et les roches arénacées.

Les *laves* à l'état d'une grande fluidité, et qui se sont répandues sur les contreforts des volcans en nappes généralement assez minces, sont par suite bulleuses, scoriacées, étirées, quelquefois même tordues. Quand elles sont très bulleuses, on les appelle *scories;* ce sont des *lapilli* lorsqu'elles se présentent en petits fragments, et des *cendres* quand elles sont en poussière fine.

Roches arénacées.

Nous avons vu plus haut que relativement à leur structure les roches arénacées se divisaient en brèches, poudingues ou conglomérats, grès, argiles et marnes. Voici les plus importantes de ces roches sous le rapport de la composition :

La *grauwacke* est une roche à grains en général assez fins, composée de fragments de roches anciennes, quarz, granite, porphyre, schistes argileux et micacés, réunis par un ciment de schiste argileux ou d'argile. Cette roche grise ou rouge appartient aux terrains de transition ; elle renferme souvent assez de mica pour devenir schisteuse, et prend alors le nom de *psammite*.

Le *grès houiller* est analogue à la grauwacke ; il est seulement à grains plus grossiers, et son ciment est toujours terreux.

Le *grès rouge* se compose de galets de roches anciennes, empâtées dans un ciment argileux et sablonneux, coloré par de l'oxide rouge de fer.

Le *grès bigarré* à grains fins, à ciment sablonneux et ferrugineux, renfermant quelquefois des noyaux assez gros de quarz, est ordinairement bigarré de rouge et de gris verdâtre.

Le *grès vert*, composé de grains siliceux réunis par un ciment le plus souvent calcaire ou marneux, est placé à la partie inférieure du terrain crétacé, et est remarquable par la grande quantité de points verts qu'il renferme.

Le *grès de Fontainebleau*, placé à la séparation des terrains tertiaire inférieur et moyen, est composé de grains siliceux réunis par un ciment calcaire ou siliceux.

La *molasse* est une roche des terrains tertiaires les plus récents, composés de galets de quarz, de paillettes de mica, de particules d'argile, de débris et de moules de coquilles, agglomérés par un ciment calcaire.

L'*arkose* est un grès composé d'éléments de feldspath et de quarz, que l'on rencontre fréquemment à la séparation des terrains cristallins et des terrains sédimentaires.

Les *marnes* et les *argiles* étant le produit de dépôts boueux, existent dansp resque tous les terrains..

D'après ce que nous venons de dire, on voit que l'on peut diviser les roches en deux grandes classes :

Les premières, d'une composition chimique généralement simple, telles que les calcaires, les grès, les argiles, se présentent en couches régulières, subdivisibles en assises plus ou moins épaisses. Leur nature et leur stratification dénotent évidemment l'action sédimentaire des eaux; en effet, les unes, telles que les argiles, les sables coulants ou agglutinés, les grès, les poudingues, ont été formées par voie de transport mécanique; les autres, telles que les calcaires et les tufs siliceux, de même nature que les dépôts actuellement formés par les sources minérales, ont dû nécessairement être déposées par voie chimique au fond d'un liquide qui les tenait en dissolution. Les roches de cette première classe ont reçu le nom générique de roches *sédimentaires* ou *stratifiées;* elles englobent souvent des débris organiques, végétaux ou animaux, réduits à l'état fossile, c'est-à-dire dont la substance propre a été remplacée par des substances minérales.

La seconde classe comprend les roches analogues, par leurs caractères minéralogiques et par la forme des masses qu'elles constituent, aux laves vomies par les volcans modernes. Ces roches sont cristallines, rarement stratifiées, et affectent des formes massives; elles renferment des minéraux que l'on retrouve, non seulement dans les produits volcaniques, mais encore dans les fourneaux de nos usines; souvent elles ont produit, au contact des roches sédimentaires qu'elles traversent, des altérations analogues à celles qui résultent d'une forte chaleur. On les désigne sous les noms de roches *cristallines*, roches *non stratifiées*, roches *ignées* ou d'*épanchement*.

Les depôts sédimentaires sont assez souvent horizontaux; cependant on les voit, en beaucoup de pays, disloqués et inclinés; de plus, leur élévation, dans plusieurs chaînes de montagnes, démontre qu'ils ont dû être soulevés. Ces soulèvements de certaines parties du globe, qui n'ont pu avoir lieu sans de grandes perturbations dans la distribution des eaux à la surface, se lient en outre à des éruptions ignées. Il y a donc en géologie trois séries de faits très distincts; savoir : 1° les dépôts par sédimentations; 2° les émissions de roches ignées; 3° les soulèvements ou oscillations de la croûte du globe.

1° TERRAINS SÉDIMENTAIRES.

Le caractère spécial et distinctif des terrains de la série sédimentaire est la stratification, c'est-à-dire la division en couches. Ces couches sont elles-mêmes généralement subdivisées en assises, ou lits distincts par des variations de couleur, de texture ou de composition, et dont les plans de séparation sont parallèles à ceux de la couche. Cette stratification est un fait inhérent à l'origine des dépôts sédimentaires; un dépôt fait dans les eaux, soit par précipitation mécanique, soit par précipitation chimique, doit nécessairement avoir lieu par lits successifs et parallèles.

Une condition non moins essentielle des dépôts sédimentaires, quoiqu'elle semble moins évidente, est l'horizontalité des couches. On voit donc que toutes les fois que la stratification d'un dépôt sera sensiblement inclinée, ce dépôt aura été dérangé de sa position primitive. Le fait de ces dislocations résulte d'ailleurs des divergences qui se manifestent fréquemment dans la stratification des masses sédimentaires superposées. Ainsi, lorsque les plans de stratification des diverses couches sont parallèles, on dit que la stratification est *concordante*, et l'on peut supposer que leur ensemble a été déposé dans les mêmes mers; mais lorsque cet ensemble présente une ou plusieurs séries de couches dont les surfaces de séparation sont diversement inclinées les unes par rapport aux autres, on dit que la stratification est *discordante*, et l'on doit nécessairement admettre que ces divers dépôts discordants ont été séparés les uns des autres par des mouvements de la croûte du globe, c'est-à-dire qu'ils appartiennent à des formations distinctes.

La silice, le calcaire et l'argile, tantôt purs, tantôt mélangés entre eux, constituent la presque totalité des dépôts sédimentaires; ces couches alternent avec des roches de transport ou d'agrégation, et quelques autres substances beaucoup moins répandues, telles que le carbone, le gypse et certains minerais de fer. Une composition aussi simple semble s'opposer à la distinction des divers terrains sous le rapport minéralogique. Il est cependant des caractères différents pour une même roche dans ses diverses positions géologiques, qui sont faciles à saisir lorsqu'on considère l'ensemble du terrain, en faisant abstraction de toutes les exceptions de détail. Ainsi, les calcaires inférieurs, compactes, esquilleux ou saccharoïdes, souvent caractérisés par la présence du mica, du diallage, du carbone, etc., se distinguent sans peine des calcaires compactes, lithographiques, oolithiques ou crayeux des formations suivantes, qui eux-mêmes ne peuvent être confondus avec les calcaires grossiers, siliceux ou marneux des terrains de sédiment supérieurs. Les grès et les argiles présentent les mêmes différences. La présence et l'abondance du carbone, du sel gemme, de la chaux sulfatée, etc., donnent souvent des indications très précises sur l'âge et la nature du terrain qui les renferme. En

un mot, les caractères minéralogiques considérés isolément ne suffisent pas pour faire reconnaître un terrain; leur ensemble seul peut en indiquer la nature.

Les débris organiques que renferment si fréquemment les dépôts sédimentaires sont également très précieux dans les explorations géologiques, bien que le nombre des fossiles que l'on peut regarder comme caractéristiques, c'est-à-dire comme appartenant exclusivement à une formation, soit très restreint; mais il en est des fossiles comme des caractères minéralogiques; c'est plutôt en considérant leur ensemble qu'on peut arriver à de justes appréciations.

Du reste, la superposition et la continuité des couches sont les seules règles de détermination que l'on puisse regarder comme infaillibles pour les formations sédimentaires. Les caractères minéralogiques et zoologiques ne viennent qu'en seconde ligne; mais s'ils sont nettement tranchés et d'un accord constant dans leurs indications, il en résulte des données que l'on peut également considérer comme certaines.

Une *formation* sédimentaire est, d'après ce que nous venons de dire, l'ensemble des couches déposées dans les intervalles de deux révolutions successives du globe.

Les caractères distinctifs d'une formation indépendante sont:

1° Les caractères de gisement et de stratification; une formation indépendante pouvant reposer presque indistinctement sur toutes celles qui l'ont précédée, et présentant avec elles, ainsi qu'avec les formations plus récentes qui la recouvrent, des discordances de stratification plus ou moins fréquentes;

2° Les caractères de composition; car, malgré les nombreuses anomalies qui peuvent exister, une formation a presque toujours des caractères de composition qui lui sont propres, soit qu'ils résultent de la nature même des roches constituantes, soit qu'ils proviennent de substances accidentelles, surtout quand on considère cette formation dans des pays assez rapprochés;

3° Les caractères organiques, soit qu'ils résultent de la présence de certains fossiles spéciaux à cette formation, ou qui s'y trouvent avec une abondance caractéristique, soit qu'ils proviennent de l'absence totale de ceux qui caractérisent les formations voisines.

En général, deux formations superposées sont distinctement séparées l'une de l'autre, même lorsque leur stratification est concordante, si elles ne se suivent pas immédiatement dans l'échelle géognostique. Dans ce cas, les caractères précédents se modifient nettement à partir d'une ligne déterminée; mais il n'en est pas généralement ainsi pour deux formations consécutives; on voit alors les couches supérieures de l'une alterner avec les couches inférieures de l'autre, et les caractères minéralogiques et géologiques se fondre et se modifier graduellement, de telle sorte qu'il n'y

a changement complet qu'en faisant abstraction d'un ensemble de couches plus ou moins puissant.

Les formations se subdivisent en étages, qui peuvent différer entre eux par une composition tout à fait distincte, ou seulement par le développement plus ou moins grand de certaines roches. Ces étages peuvent se diviser eux-mêmes en assises et les assises en couches.

La dénomination de *terrain* a une acception plus large que celle de formation; un terrain peut comprendre plusieurs formations qui seront réunies entre elles par des analogies plus ou moins marquées, de telle sorte que les terrains représentent les intervalles qui se sont écoulés entre les grandes révolutions du globe, tandis que les formations qui subdivisent ces intervalles seront isolées entre elles par des révolutions qui, sans modifier aussi complétement la configuration des mers et des masses continentales, auront cependant amené des discordances de stratification, la génération de roches différemment caractérisées et des changements notables dans la série organique.

Si l'on considère toute la série sédimentaire pour y établir les plus larges subdivisions, on reconnaît que deux terrains paraissent plus propres que tous les autres pour remplir ce rôle d'horizons géognostiques. D'abord le terrain houiller, caractérisé par une quantité considérable de carbone, par un grand développement de roches arénacées et par des débris organiques, surtout des végétaux, très nombreux et très distincts; ce terrain étant généralement exploité, est d'ailleurs mieux connu qu'aucun autre, et les discordances de stratification qui l'isolent presque constamment des terrains inférieurs et supérieurs, démontrent en outre qu'il est placé entre deux des principales révolutions du globe. En second lieu, se trouve le terrain crétacé, qui est à la fois très développé et très bien caractérisé sous le rapport minéralogique et zoologique. Les caractères tranchés de ces deux terrains ont déterminé, dès la naissance de la géologie, la subdivision des terrains sédimentaires en terrains de transition, terrains secondaires et terrains tertiaires.

La série des *terrains de transition*, qui comprend tous les terrains inférieurs ou terrains houiller, est principalement composée de schistes, de roches d'agrégation et de calcaires cristallins, qui prennent souvent les couleurs sombres et la structure schisteuse qui semble caractériser la majeure partie de ces dépôts; ceux-ci sont en outre remarquables par les dislocations et les contournements qu'ils ont éprouvés; caractère d'ailleurs bien naturel, puisque ces dépôts, étant les plus anciens, ont dû nécessairement être affectés par toutes les oscillations de la croûte terrestre qui ont eu lieu pendant les périodes suivantes. Les êtres organisés commencent à se développer dans cette période, et l'on y voit, outre de nombreux végétaux, des animaux placés au bas de l'échelle organique, tels que les encrines, les productus, les trilobites, les nautiles, les orthocères, etc.

La série des *terrains secondaires* embrasse tous les dépôts compris entre la limite inférieure du terrain houiller et la limite supérieure du terrain crétacé; cette série est la plus puissante et la plus variée. Les grès, les calcaires, les argiles en forment presque toute la masse, et les minerais de fer, le gypse, le sel gemme, constituent des couches et des amas dont l'abondance est souvent caractéristique. Beaucoup de fossiles, tels que les ammonites, les bélemnites, les gryphées, etc., commencent et finissent avec cette période pendant laquelle on voit se développer les animaux vertébrés.

La série des *terrains tertiaires*, qui comprend tous les dépôts supérieurs au terrain crétacé, se compose aussi principalement de calcaire, de grès et d'argile; mais on y remarque la diminution graduelle de l'influence des agents chimiques. Les roches sont moins compactes, les couches ont le plus souvent conservé leur horizontalité, et les débris organiques y sont encore plus nombreux et plus variés que dans la série précédente. On y voit paraître les mammifères, représentés tantôt par des animaux qui n'existent plus, tels que les anoplothériums, les palœothériums, les mastodontes, etc., tantôt par des analogues aux espèces actuelles, tels que les éléphants, les rhinocéros, les hyènes, les ours, les cerfs, etc.; les coquilles marines et fluviatiles y sont en grand nombre, et ne présentent que peu d'analogies avec les coquilles secondaires. Un grand nombre, au contraire, ont leurs anologues dans les espèces actuellement vivantes. Les cérites, les turritelles, les cythérées, les planorbes, les lymnées, etc., sont les plus caractéristiques.

Ces trois grandes divisions des terrains sédimentaires étant établies, nous allons énumérer rapidement chacune des formations qui les composent, en allant de haut en bas, depuis les alluvions qui se forment de nos jours, jusqu'aux terrains primitifs.

ALLUVIONS.

Les *alluvions* modernes qui continuent à se former chaque jour sont généralement des sables et des cailloux roulés en couches irrégulièrement stratifiées et meubles.

TERRAINS TERTIAIRES.

Les *terrains tertiaires* ont été subdivisés en trois terrains distincts.

Le *terrain tertiaire supérieur* est encore essentiellement un terrain de transport, et comprend les molasses, et nagelflues des Alpes et de Suisse, les sables des Landes, les alluvions de la Bresse, etc.

Le *terrain tertiaire moyen* se compose, à la partie supérieure, de dépôts arénacés marins, connus sous le nom de *faluns*, tantôt sableux, et renfermant une multitude de coquilles en partie brisées, tantôt agglomérés par un ciment calcaire, et qui couvre une partie de la Touraine et de la Loire-Inférieure. La partie moyenne se compose d'alternances de

couches de calcaires d'eau douce, et de sables avec meulières (Seine-et-Marne); elle renferme fréquemment des lignites dans le midi de la France et de l'Allemagne. Enfin la base de ce terrain est formée par les grès connus sous le nom de *Grès de Fontainebleau.*

Le *terrain tertiaire inférieur* se compose également de trois étages; l'étage supérieur est essentiellement composé de marnes avec marnes lenticulaires de gypse : c'est à cet étage qu'appartiennent toutes les carrières de pierre à plâtre du bassin de Paris. L'étage moyen est formé de nombreux bancs de calcaire grossier, qui fournissent la pierre à bâtir dans tout le bassin de Paris. Enfin la base de ce terrain se compose d'argile plastique, qui renferme très fréquemment des couches de lignites.

TERRAINS SECONDAIRES.

Les *terrains secondaires* comprennent, en allant de haut en bas : le terrain crétacé, le terrain jurassique, le terrain de trias et le terrain pénéen.

Terrain crétacé.

Le *terrain crétacé* est formé de deux étages : l'étage supérieur, composé ordinairement de couches de craie blanche avec silex en rognons, disposé par lits, et de couches sans silex; l'étage inférieur, composé de tufs crayeux ou craie tuffeau, de grès vert, d'argiles, de grès et de sables ferrugineux.

Terrain jurassique.

Le *terrain jurassique* se subdivise en quatre étages : les étages supérieur et moyen se composent d'alternances de calcaires à polypiers et oolitiques et d'argiles; l'étage inférieur se compose également de calcaires madréporiques et oolitiques, et au-dessous de marnes et calcaires à bélemnites accompagnés quelquefois de lignites; enfin, à la base du terrain, se trouve la formation du lias, qui se compose de calcaires à gryphées arquées, de dolomies et de grès.

Terrain de trias.

Le *terrain de trias* ou *keupérien* se subdivise également en trois étages : la formation des marnes irisées, qui est presque caractérisée par l'abondance des amas de gypse et de sel gemme qu'elle renferme, et dans laquelle on trouve aussi fréquemment des lignites; la formation du muschelkalk, calcaire ordinairement compacte, grisâtre, souvent fétide, magnésien et très coquiller; enfin, à la base, la formation de grès bigarré.

Terrain pénéen.

Le *terrain pénéen* comprend trois formations distinctes, le grès des Vosges, le zechstein et le grès rouge; mais il est à remarquer que jusqu'ici on n'a jamais rencontré ensemble le zechstein et le grès des Vosges. La formation du grès des Vosges est remarquable en ce qu'on n'y trouve pas

de débris organiques comme dans les autres formations secondaires. La formation du zechstein se compose essentiellement des schistes marno-bitumineux, avec de nombreuses empreintes de poissons, et dont quelques lits sont assez riches en cuivre pour être exploités comme minerais de cuivre (Manefeld, Hesse électorale). La formation de grès rouge située à la base du terrain pénéen se compose d'alternances de grès grisâtres et rougeâtres.

TERRAIN DE TRANSITION.

Les *terrains de transition* présentent également quatre subdivisions, le terrain houiller et les terrains de transition supérieur, moyen et inférieur.

Terrain houiller.

Le *terrain houiller* se subdivise lui-même en deux étages : l'étage supérieur, qui constitue le terrain houiller proprement dit, se compose d'alternances de grès et de schistes avec couches intercalées de houille et fréquemment de fer carbonaté; l'étage inférieur se compose de calcaire carbonifère, et de grès renfermant aussi souvent des couches de houille.

Terrain dévonien.

Le terrain de transition supérieur (terrain du vieux grès rouge des Allemands, terrain dévonien des Anglais) se compose principalement de grès rouge et de grauwacke. On lui a aussi donné le nom de terrain anthraxifère, parce qu'il renferme fréquemment des anthracites (Sarthe, Maine-et-Loire).

Terrain silurien.

Le terrain de transition moyen, ou *terrain silurien*, se compose de calcaires, de schistes ardoisiers et de grès quartzites.

Terrain cambrien.

Enfin, le terrain de transition inférieur, ou terrain cambrien se compose de calcaires compactes et esquilleux, et de schistes argileux.

TERRAINS PRIMITIFS.

Tous les terrains sédimentaires que nous venons d'énumérer, reposent sur les terrains primitifs qui ne renferment aucune trace de débris organiques, et qui sont composés de roches granitiques.

2° TERRAINS IGNÉS.

Les roches ignées sont, comme nous l'avons dit, généralement cristallines, et composées de divers minéraux soumis à certaines lois d'association; ces minéraux, qui sont en petit nombre, sont le quartz, les

feldspaths, le pyroxène, l'amphibole, le mica, le talc, la serpentine, le péridot, le fer oxidulé, etc... Ces divers minéraux sont soumis, dans leurs associations, à des affinités et à des antipathies qui tantôt paraissent inhérentes à leur nature, tantôt semblent résulter de l'état particulier du globe à certaines époques. Comme exemple de ce dernier fait, nous citerons le quartz qui, étant abondant dans les granites, l'est beaucoup moins dans les porphyres, est très rare dans les trachytes, et manque complétement dans les laves modernes. Comme exemples d'affinités et d'antipathies minéralogiques, nous citerons l'affinité du fer oxydulé et de la serpentine, du péridot et du pyroxène dans les basaltes, la répulsion constante du feldspath et du péridot, de l'amphibole et du pyroxène, de l'amphigène et du feldspath. Ces lois d'association font comprendre comment il se fait que le nombre des roches ignées soit si peu considérable, relativement au nombre de celles dont on pourrait supposer l'existence.

Les roches ignées affectent ordinairement des formes massives, non stratifiées; souvent elles constituent seules les groupes ou chaînes de montagnes, mais plus souvent encore elles n'en forment qu'une partie, soit qu'elles en couronnent les crêtes, soit qu'elles apparaissent à leur pied. Les masses ignées isolément superposées à la surface du sol figurent, tantôt des dômes arrondis, tantôt des murailles dentelées et crénelées. Les formes plates et affaissées, affectant la forme de coulées plus ou moins étendues et couronnant des sommités d'une autre nature, sont également très fréquentes. Lorsque les masses ignées se sont engagées dans des terrains sédimentaires préexistants, elles se présentent ordinairement sous forme de filons ou masses qui coupent la stratification, et dont la puissance varie depuis quelques décimètres jusqu'à plusieurs centaines de mètres; leurs affleurements, quelquefois difficiles à suivre, se prolongent d'autres fois sous forme de hautes murailles, sur plusieurs lieues de longueur; enfin, on les rencontre quelquefois en masses intercalées dans le sens de la stratification, tantôt avec une telle régularité, qu'on serait tenté de leur attribuer une origine sédimentaire, tantôt avec des renflements, des étranglements et des ramifications qui annoncent leur intercalation postérieure.

En résumé, les terrains ignés sont beaucoup plus remarquables par la forme et la hauteur de leurs masses que par leur étendue superficielle; il en résulte qu'ils présentent rarement des exemples de superposition entre eux, qui permettent de déterminer leur âge relatif; et comme d'ailleurs les diverses parties d'un même terrain ne sont pas en général contemporaines, l'époque de leur émission ne peut être déterminée que relativement aux dépôts sédimentaires.

La présence des roches ignées est intimement liée aux bouleversements qu'a subis le sol terrestre; dans le cas du soulèvement d'une chaîne de

montagnes, à travers une série plus ou moins complexe de dépôts sédimentaires, elles en constituent souvent l'axe central, qui se trouve alors aussi l'axe minéralogique de la chaîne, les terrains sédimentaires se retrouvant dans le même ordre sur chaque versant ; d'autres fois, les masses ignées se présentent alignées au pied de la chaîne, mais dans ce cas il y a grande probabilité que leur sortie n'est pas contemporaine du soulèvement, et qu'elle n'a eu lieu qu'à la suite de mouvements postérieurs. Dans l'un et l'autre cas, la direction de ces masses sera parallèle à la direction de la chaîne, c'est-à-dire à celle des couches sédimentaires. Si le soulèvement, au lieu d'avoir eu lieu suivant une ligne droite, n'a affecté qu'un seul point de l'écorce du globe, les dépôts sédimentaires superposés auront été soulevés vers ce point central, vers lequel ils convergeront ; mais, dans ce cas, les couches, n'ayant point assez d'élasticité pour se prêter à l'extension qu'exige un tel bombement du sol, se sont généralement rompues, en laissant au centre une cavité circulaire, à laquelle on a donné le nom de *cratère de soulèvement* ; c'est en général au centre de ce cratère que se trouvent les roches ignées contemporaines du soulèvement.

Roches métamorphiques.

Sous le rapport minéralogique, il semblerait au premier abord que des produits d'origine aussi différente que les roches ignées et les roches sédimentaires dussent toujours être très distincts ; cette distinction est en effet très facile à faire toutes les fois que ces dernières roches sont restées telles que les a faites la sédimentation ; mais, lorsqu'elles ont été en contact avec des roches ignées, les effets énergiques de température et de pression auxquelles elles ont été soumises ont altéré plus ou moins leur nature première, de telle sorte qu'un centre d'émission de roches ignées est presque toujours, pour les dépôts sédimentaires, un centre d'altérations qui vont sans cesse en diminuant à mesure qu'on s'éloigne de ce point, mais qui se propagent d'autant plus loin que l'action aura été plus vive et la roche sédimentaire plus impressionnable. Les roches ainsi altérées ont reçu le nom de *roches métamorphiques*.

Ces altérations sont faciles à expliquer, lorsque les principes constituants sont restés les mêmes ; ainsi des grès ont souvent été changés, par le contact des roches ignées, en quartzites, des calcaires en marbres statuaires, des grauwackes en gneiss ; mais il n'en est plus de même lorsque de nouveaux principes ont été introduits ; ainsi les calcaires ont souvent été transformés en dolomie ; telles roches de composition très simple, se sont pénétrées de cristaux d'amphibole, de pyroxène, de grenats et autres minéraux d'origine ignée. Ces réactions ne se bornèrent pas d'ailleurs à des modifications de roches : les gisements métallifères, les matières qui remplissent un grand nombre de filons et de cavités

paraissent en grande partie provenir de phénomènes de la même classe. Ces altérations de roches ont souvent eu lieu sur une échelle immense; des contrées très étendues, telles que la contrée des Alpes, ont pris un facies minéralogique évidemment tout différent de celui qu'elles avaient primitivement. Les chances d'altération ayant naturellement été d'autant plus grandes que les dépôts étaient plus anciens, on s'explique aisément la liaison presque intime qui existe entre les premiers dépôts sédimentaires et les roches ignées les plus anciennes; cette liaison étant d'ailleurs considérablement augmentée par une grande analogie dans les roches, puisque les eaux n'avaient pas encore eu le temps de modifier complétement l'écorce ignée à peine refroidie sur laquelle elles avaient été précipitées.

Age relatif et mode d'émission des roches ignées.

Si l'on considère une masse ignée saillante à la surface du sol, elle sera nécessairement postérieure aux roches sédimentaires sur lesquelles elle repose, à moins que la contrée n'ait été tellement bouleversée que l'on soit en droit de supposer un renversement complet de tout le système qui aurait interverti l'ordre de superposition; mais de ce que l'on trouvera une roche ignée superposée à certaines couches de sédiment, il ne s'ensuivra pas qu'elle ne puisse être regardée comme de beaucoup postérieure. Si la roche ignée est intercalée, elle sera postérieure aux couches qu'elle traversera; mais de ce qu'un filon, traversant un système de couches, s'arrêtera au milieu, on ne pourra pas conclure qu'il est antérieur à toutes celles qu'il ne traverse pas; de même, toutes les roches ignées, intercalées dans un terrain, sont certainement postérieures aux couches sur lesquelles elles reposent, mais elles peuvent l'être aussi à celles qui les recouvrent.

Les roches ignées les plus anciennes sont les *granites* qui, très abondants aux premières époques de la formation du globe, se sont prolongés jusqu'au terrain crétacé inférieur; toutefois leur émission, considérable dans les premières périodes géologiques, a diminué très rapidement à mesure que les terrains de sédiment ont acquis de l'épaisseur.

Viennent ensuite les *porphyres quartzifères*, qui ont commencé à paraître lors des dépôts des terrains de transition, principalement du terrain silurien, et se sont prolongés jusqu'à la base des terrains jurassiques.

Les *serpentines* et les *euphotides* paraissent s'être produites dès l'étage supérieur des terrains de transition, et leur épanchement s'est continué jusqu'aux terrains tertiaires supérieurs.

Les *trapps*, surtout très abondants vers l'époque du grès rouge, ont commencé à paraître à la base du terrain houiller proprement dit, et se sont prolongés jusqu'aux terrains tertiaires inférieurs.

Les *mélaphyres* ont commencé à la base du grès rouge, et se sont prolongés jusqu'aux limites des terrains tertiaires supérieurs.

Les *trachytes* et les *basaltes* ont commencé à paraître à la partie supérieure des terrains crétacés, et leur émission, surtout abondante à la fin des terrains tertiaires, se continue encore quelquefois.

Enfin les *laves* et autres produits des volcans appartiennent essentiellement à l'époque actuelle.

Les granites et les porphyres, arrivés au jour à l'état pâteux, n'ont point coulé, et ne sont point accompagnés de scories; les filons qu'ils constituent n'ont en général qu'une faible étendue, et sont ordinairement terminés en pointe; les porphyres quartzifères forment cependant quelques filons assez étendus, quoique très minces, et ont été, par conséquent, plus fluides que les granites. Les porphyres constituent en général des montagnes et des dômes; les granites affectent aussi quelquefois cette disposition, mais, le plus ordinairement, ils se présentent sous la forme de chaînes longues et étendues, comme les Alpes et les Pyrénées : le phénomène qui les a produits est donc plus général, et s'est fait sentir sur une plus grande échelle. Enfin il existe une grande différence entre le mode d'émission des porphyres et des granites; ces dernières roches, en effet, ne sont jamais accompagnées de conglomérats, ce qui arrive ordinairement aux premières roches.

Les trapps et les basaltes sont ordinairement arrivés au jour par de simples fentes, et se sont étendus en nappes minces sur la surface du sol. Souvent aussi les basaltes se sont soulevés à l'état pâteux pour former des dômes. Ces roches sont habituellement accompagnées d'une quantité variable de scories.

Les trachytes se présentent quelquefois sous la forme de couches longues et étendues, constituant de grandes assises presque horizontales; les Monts Dores, et surtout le Cantal, en offrent des exemples remarquables; dans ce cas, cette roche est évidemment arrivée fluide à la surface du sol; dans d'autres circonstances, elle a été soulevée à l'état de masse pâteuse, et a formé des montagnes arrondies, comme le Puy-de-Dôme : elle est toujours accompagnée d'une masse considérable de conglomérats et de scories presque toujours ponceuses.

3° CHALEUR CENTRALE. — SOULÈVEMENTS.

L'expérience, faite dans les mines et les trous de sonde, a démontré que, jusqu'à la plus grande profondeur où l'on soit parvenu, la température croissait constamment avec la profondeur au-dessous du sol d'une manière sensiblement uniforme, environ d'un degré par 30 mètres. Si cette loi se continue, on arriverait à moins d'un myriamètre de profondeur à une température de plus de 3000°, laquelle dépasse les tempéra-

tures les plus élevées que nous puissions produire dans nos fourneaux, et à laquelle toutes les roches que nous connaissons entreraient en fusion. On doit donc admettre que le globe terrestre a primitivement été en fusion complète, et que maintenant encore il se compose d'une croûte solidifiée de peu d'épaisseur dont l'intérieur est rempli de matières fondues. C'est sur la première couche solidifiée, et suffisamment refroidie pour que les eaux pussent s'y condenser, que se sont successivement formés les dépôts sédimentaires, tandis que, par suite du refroidissement progressif du globe, de nouvelles couches de matières fondues se solidifiaient au-dessous de la croûte primitive. L'effet de tout refroidissement étant une contraction, et cet effet se faisant nécessairement sentir plus fortement sur la croûte extérieure que sur la masse inférieure, l'écorce solidifiée doit de temps à autre se fissurer et donner passage au trop plein de la masse centrale fluide. Ces fissures sont accompagnées de soulèvements d'une partie du sol et d'affaissements d'autres parties, qui ont pour conséquences des perturbations dans le régime des eaux, et par suite la destruction partielle ou totale des espèces organiques alors existantes. Ces soulèvements constituent donc la limite des diverses formations géologiques. En négligeant les influences locales dues au plus ou moins de résistance des terrains soulevés, l'ensemble des fissures produites à la même époque géologique forme une série d'arcs de grands cercles passant par les mêmes pôles. En réalité, comme ces fissures sont assez rapprochées, on peut les regarder comme une série de lignes droites parallèles, dont la direction représente celle des chaînes de montagnes produites par le soulèvement, et celles des terrains de sédiment qui ont été soulevés. L'étude de ces soulèvements offre le plus grand intérêt au géologue, et lui permet de retracer la carte géographique et physique du globe aux diverses époques géologiques; nous ne pouvons entrer ici dans ces détails, et nous nous bornerons à rappeler que, d'après M. Elie de Beaumont, on peut considérer le sol de l'Europe comme ayant été successivement modifié par douze soulèvements principaux, qui sont :

1° *Système du Westmoreland et du Hundsruck.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 25° S., est intermédiaire entre le terrain de transition inférieur et le terrain de transition moyen;

2° *Système des Ballons* (Vosges) *et des collines du Bocage* (Vendée). — Ce soulèvement, dont la direction est E. 15° S., est immédiatement antérieur au dépôt du terrain houiller;

3° *Système du nord de l'Angleterre.* — Ce soulèvement, dont la direction est S. 5° E., est immédiatement postérieur au dépôt du terrain houiller;

4° *Système des Pays-Bas et du pays de Galles.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 5° S., est intermédiaire entre les formations du zechstein et du grès des Vosges;

5° *Système des bords du Rhin.* — Ce soulèvement, dont la direction est N. 21° E., est immédiatement antérieur au dépôt du terrain de trias;

6° *Système du Thuringerwald, du Bœhmerwaldgebirge et du Morvan.* — Ce système, dont la direction est O. 40° N., est immédiatement antérieur au dépôt des terrains jurassiques;

7° *Système du mont Pilas, de la Côte-d'Or, des Cévennes et de l'Erzgebirge.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 40° N., est immédiatement postérieur au dépôt des terrains jurassiques;

8° *Système du mont Viso.*—Ce soulèvement, dont la direction est N.-N.-O., est intermédiaire entre la formation crétacée inférieure et la formation crétacée supérieure;

9° *Système des Pyrénées et des Apennins.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 18° S., est immédiatement postérieur au dépôt des terrains crétacés;

10° *Système des îles de Corse et de Sardaigne.* — Ce soulèvement, dont la direction est N.-S., est postérieur au dépôt des terrains tertiaires inférieurs et antérieurs à celui des terrains tertiaires moyens;

11° *Système des Alpes occidentales.* — Ce soulèvement, dont la direction est N. 26° E., est immédiatement postérieur au dépôt de l'état moyen des terrains tertiaires;

12° *Système de la chaîne principale des Alpes.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 16° N., est postérieur au dépôt des terrains tertiaires et immédiatement antérieur à l'apparition de l'homme sur la surface du globe.

MODE DE GISEMENT DES MINÉRAUX.

Les minéraux qui forment les roches constitutives de l'écorce du globe sont en petit nombre; les autres, et surtout les minerais métalliques, s'y trouvent accidentellement en couches, filons, veines, amas, etc.; les minerais métalliques sont ordinairement associés, dans ces gisements, avec des matières étrangères ou stériles qui portent le nom de *gangues.*

Les *couches* sont des lits ou assises d'une grande régularité, parallèles aux plans de stratification des terrains dans lesquels elles se trouvent; on donne le nom de *bancs* aux couches épaisses de pierres de taille, d'ardoises ou autres matériaux employés dans les constructions. On distingue dans une couche sa *direction*, c'est-à-dire celle d'une ligne horizontale qui serait tracée dans cette couche, direction déterminée par l'angle que cette ligne forme avec le plan méridien du lieu, et son *inclinaison* sur l'horizon. On appelle *puissance* d'une couche son épaisseur mesurée par la plus courte distance entre les faces supérieure et inférieure ou entre le *toit* et le *mur* de cette couche; son *affleurement* est la ligne suivant laquelle elle est mise à nu à la surface du sol.

Les *filons* n'offrent pas la régularité des couches, et en diffèrent en ce qu'ils coupent généralement les plans de stratification des terrains qu'ils traversent, et en ce que leur composition, loin d'offrir un ensemble assez homogène, présente un mélange de matières très diverses, souvent disposées symétriquement par zones de part et d'autre, d'un plan parallèle aux deux parois encaissantes. Quelquefois cependant les filons sont parallèles aux plans de stratification; ils prennent alors le nom de *filons-couches* ou de *veines*. On distingue dans un filon, comme dans une couche, la direction, l'inclinaison, la puissance, le toit, le mur et l'affleurement; le toit et le mur sont aussi dits les *épontes* du filon; très fréquemment les filons sont séparés de leurs épontes par des lits d'argile ou de schistes, désignés sous le nom de *salbandes*, et qui en facilitent l'exploitation.

Les filons font ordinairement éprouver aux couches qu'ils traversent un rejet, qui a généralement lieu comme s'il provenait du glissement en masse de la région du toit sur la région du mur du filon. Ils sont sujets comme les couches, et même davantage, à des inflexions, des étranglements et même des brouillages; très souvent ces amincissements et ces brouillages correspondent, ainsi que la richesse en minerais, avec le passage du filon d'un banc de roche dans un autre. Les filons sont également susceptibles d'être coupés et rejetés par d'autres filons plus modernes, qui se continuent alors sans interruption, et qui portent le nom de *filons-croiseurs;* ces derniers prennent le nom de *failles* ou de *dykes* quand ils sont remplis de matières stériles. Le rejet a lieu, le plus souvent, suivant la loi précitée, c'est-à-dire, comme s'il était le résultat du glissement en masse de la région du toit sur la région du mur du filon croiseur.

Il est rare qu'il n'existe qu'un seul filon métallifère dans un même pays; ordinairement on y rencontre plusieurs autres filons contenant des minerais de même nature et, dans ce cas, les directions et même les inclinaisons de tous ces filons sont à peu près parallèles, de sorte que l'on est conduit à les regarder comme formant un ensemble au *système de filons*. Certaines contrées sont aussi sillonnées par deux ou plusieurs systèmes de filons; l'on remarque alors que les filons des divers systèmes qui se distinguent par leurs directions, diffèrent aussi généralement par la nature des substances qu'ils renferment; enfin, tous les filons d'un même système sont contemporains, et croisent ou rejettent tous les filons d'un autre système, ou sont croisés par eux.

Les *amas* sont des masses de formes irrégulières que l'on rencontre, soit dans les terrains sédimentaires, soit dans les terrains non stratifiés; on les distingue en: *Amas entrelacés* ou *Stockwerks*, qui consistent en masses de roches, pénétrées d'un grand nombre de veinules de minerais métalliques se croisant dans tous les sens; *amas couchés*, ou masses in-

tercalées dans les terrains stratifiés, et qui ne diffèrent des couches que par un développement superficiel beaucoup moindre; et *amas droits*, qui paraissent être des filons très épais, ou des renflements de filons, et qui se présentent généralement à la séparation de deux terrains, dont l'un est stratifié et dont l'autre ne l'est pas.

Enfin, les *mines en sac* sont des amas de minerais remplissant des cavités superficielles ou des crevasses qui se rencontrent principalement dans les terrains calcaires.

NOTATION CHIMIQUE.

M. Berzélius a eu le premier l'idée d'indiquer par des formules le nombre des équivalents qui entrent dans les composés chimiques.

Dans les formules, chaque corps simple est représenté par son symbole; ainsi l'oxigène est représenté par O, le carbone par C, le chlore par Cl, le plomb par Pb, etc.

Lorsqu'un composé est formé par l'union de deux corps simples, et qu'il ne contient qu'un équivalent de chacun d'eux, sa formule se compose des deux symboles des corps simples qui le constituent: le protoxide de fer, par exemple, aura pour formule FeO, l'eau sera représentée par HO.

Si le composé contient un équivalent d'un corps et plusieurs équivalents d'un autre corps, les chiffres placés à la droite et en haut du symbole à la manière des exposants algébriques, multiplient l'équivalent à côté duquel ils se trouvent : ainsi la formule de l'acide sulfurique SO^3 indique que cet acide est formé d'un équivalent de soufre et de trois équivalents d'oxigène : la formule $Fe^2\ O^3$ indique que le sesquioxide de fer est formé de 2 équivalents de fer et de 3 équivalents d'oxigène. Un chiffre placé à gauche multiplie tous les équivalents placés à sa droite jusqu'au signe +. Ainsi 2 SO^3 représente deux équivalents d'acide sulfurique : 2 SO^3 + KO indique deux équivalents d'acide sulfurique, et un seul équivalent de potasse.

Quand il s'agit de représenter la combinaison de deux corps binaires, d'un acide avec une base, par exemple; on sépare l'acide de la base par une virgule; ainsi le sulfate de potasse qui résulte de la combinaison de l'acide sulfurique SO^3 avec la potasse KO aura pour formule KO,SO^3 ;

le bisulfate de potasse sera représenté par $KO,2SO^3$. La formule SO^3, HO indique la combinaison de l'acide sulfurique avec un équivalent d'eau.

Pour représenter deux ou plusieurs équivalents d'un sel, on enferme quelquefois la formule du sel entre deux parenthèses, et un chiffre placé à la gauche de la parenthèse, ou à sa droite, comme un exposant algébrique, multiplie la formule du sel. Ainsi $2(KO,SO^3)$ ou $(KO,SO^3)^2$ représentent deux équivalents de sulfate neutre de potasse : $2(KO,2SO^3)$ ou $(KO,2SO^3)^2$ représentent deux équivalents de bi-sulfate de potasse.

Lorsqu'on veut indiquer par une formule que des corps sont mis en présence, ou qu'ils résultent d'une réaction, on sépare ces corps par le signe +.

Les formules suivantes : $Cu + S$; ... $SO^3 + KO$; ... $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$; ... $Zn + SO^3,HO$, indiquent que l'on a mis en présence : 1° un équivalent de cuivre et un équivalent de soufre; 2° un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent de potasse; 3° un équivalent de sulfate de potasse et un équivalent de sulfate d'alumine; 4° un équivalent de zinc et un équivalent d'acide sulfurique hydraté.

Les produits d'une réaction sont séparés par le signe = des corps que l'on a mis en présence, et l'on forme ainsi une *équation chimique*. Exemples :

Le soufre, en se combinant avec le cuivre, donne du sulfure de cuivre : $Cu + S = CuS$.

L'acide sulfurique, en se combinant avec la potasse, donne du sulfate de potasse : $SO^3 + KO = KO,SO^3$.

Le sulfate de potasse, en se combinant avec le sulfate d'alumine, forme de l'alun : $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 = (KO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3)$.

Le zinc Zn, en présence de l'acide sulfurique hydraté SO^3,HO, donne de l'hydrogène H et du sulfate de zinc ZnO,SO^3; on représentera cette réaction par l'équation chimique suivante : $Zn + SO^3,HO = H + ZnO,SO^3$.

Pour déterminer les quantités des corps représentées dans les formules chimiques, ou celles qui interviennent dans les réactions, il n'est pas absolument nécessaire de connaître la théorie des équivalents; il suffit de remplacer les symboles de chaque corps simple par les nombres qui leur correspondent dans le tableau des équivalents : quand on représente la décomposition de l'oxide de mercure par la chaleur au moyen de l'équation suivante : $HgO = Hg + O$, on indique que 1350 p. d'oxide de mercure donnent en se décomposant 1250 p. de mercure et 100 p. d'oxigène : en effet on trouve dans la table des équivalents que : $Hg = 1250$ et $O = 100$.

La formule : $KO,ClO^5 = O^6 + KCl$, représentant la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, indique que : 1532,50 p. de chlorate

de potasse, donnent en se décomposant 600 p. d'oxigène, et 932,50 p. de chlorure de potassium. En se reportant à la table des équivalents, on trouve en effet que :

$$KO,ClO^5 = \begin{cases} 489{,}30 = K; \\ 100{,}00 = O; \\ 443{,}20 = Cl; \\ 500{,}00 = O^6. \end{cases}$$

$$1532{,}50$$

Et que :

$$O^6 = 600 \text{ et } KCl = \begin{cases} 489{,}30 = K; \\ 443{,}20 = Cl. \end{cases}$$

$$932{,}50$$

FIN DES NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

COURS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

OXIGÈNE.

L'oxigène a été découvert par Priestley en 1774, et peu de temps après par Schéele, qui l'a isolé sans avoir eu connaissance des travaux de Priestley.

Lavoisier a le premier étudié les principales propriétés de l'oxigène, constaté son importance dans un grand nombre de phénomènes chimiques, et notamment dans la combustion.

Ce gaz a été nommé d'abord *air déphlogistiqué*, *air pur*, *air vital;* puis, à l'époque de la création de la nomenclature chimique, *oxigène*, des deux mots grecs ὀξύς, aigre, et γεννάω, j'engendre.

Propriétés.

L'oxigène est un gaz permanent, incolore, insipide et inodore : sa densité, d'après MM. Dumas et Boussingault, est représentée par le nombre 1,1057, et, d'après M. Regnault, par 1,10563. C'est le gaz qui réfracte le moins la lumière. Il est à peine soluble dans l'eau qui en dissout à la température ordinaire un vingt-septième de son volume.

L'oxigène, comprimé vivement dans un briquet pneumatique, développe une température qui dépasse 200°, et produit une vive lumière; M. Thénard a démontré que, dans ce cas, l'oxigène détermine la combustion d'une certaine quantité du corps gras qui a été employé pour graisser le piston du briquet pneumatique.

L'oxigène est essentiellement propre à la combustion; ce qui lui a fait donner le nom de *corps comburant*.

Cette propriété est caractéristique pour l'oxigène, et se démontre à l'aide d'une expérience qui consiste à plonger dans une éprouvette remplie d'oxigène une allumette à demi éteinte que l'on voit se rallumer immédiatement. Le protoxide d'azote enflamme aussi les allumettes presque

éteintes, mais avec moins de rapidité que l'oxigène, et la combustion est beaucoup moins vive que dans ce dernier gaz.

Tous les corps combustibles, tels que le soufre, le charbon, etc., brûlent dans l'oxigène et se consument beaucoup plus rapidement que dans l'air atmosphérique.

Certains métaux peuvent même brûler dans l'oxigène quand on a élevé préalablement leur température : ainsi, lorsqu'un fil de fer, portant à son extrémité un morceau d'amadou incandescent, est placé dans un flacon d'oxigène, le fer s'allume aussitôt en faisant jaillir des milliers d'étincelles colorées ; dans ce cas, le fer, en s'unissant à l'oxigène, forme de l'oxide de fer qui fond et pénètre quelquefois assez profondément dans le verre du flacon. La température produite par la combustion du fer dans l'oxigène est assez élevée pour déterminer la fusion de quelques globules de fer que l'on retrouve au centre de l'oxide.

Le phosphore enflammé que l'on porte dans un flacon plein d'oxigène y brûle avec une lumière si vive, que les yeux ont peine à en supporter l'éclat.

La combustion du soufre, du charbon, du phosphore, dans l'oxigène, s'opère en introduisant dans un flacon en verre, de deux litres environ, une petite coupelle en terre cuite ou en plâtre, supportée par un fil de fer qui s'attache à un bouchon de liége trop large pour entrer dans l'ouverture du flacon : le fil de fer doit être d'une longueur telle que la coupelle se trouve suspendue à un décimètre environ du fond du flacon. On place alors dans la coupelle le corps combustible, on l'enflamme et l'on introduit la coupelle dans le flacon.

Un des caractères essentiels de l'oxigène est d'entretenir la respiration; les animaux placés dans l'oxigène y vivent plus longtemps que dans un même volume d'air atmosphérique; de là le nom *d'air vital* que l'on avait, dans le principe, donné à ce gaz.

Préparation de l'oxigène.

Le moyen le plus simple pour préparer l'oxigène consiste à décomposer, par la chaleur, certains oxides métalliques.

Lorsqu'on chauffe de l'oxide d'argent AgO ou de l'oxide de mercure HgO, il se dégage un équivalent d'oxigène, et il reste de l'argent ou du mercure métalliques. Ces oxides ne sont pas employés dans les laboratoires à la préparation de l'oxigène à cause de leur prix élevé.

On donne la préférence au peroxide de manganèse MnO^2 qui perd, par la chaleur, le tiers de l'oxigène qu'il contient, et se transforme en $MnO^{\frac{4}{3}}$.

L'appareil dans lequel se fait cette décomposition se compose d'une cornue en grès, dans laquelle on introduit 500 ou 600 grammes de peroxide de manganèse. La cornue est placée dans un fourneau à réver-

bère. On adapte à son col un tube de sûreté pour éviter les absorptions; ce tube s'engage sous une éprouvette remplie d'eau; on chauffe alors la cornue de grès et on la porte lentement à la température rouge (pl. 4, fig. 1).

Il se dégage d'abord un mélange d'air atmosphérique et d'acide carbonique. L'air atmosphérique qui se dégage se trouvait dans la cornue et a été déplacé par le dégagement du gaz; l'acide carbonique provient des carbonates que contient presque toujours le peroxide de manganèse du commerce; ces carbonates sont décomposables par la chaleur et produisent de l'acide carbonique qui vient se mêler à l'oxigène. La propriété que possède l'acide carbonique de troubler l'eau de chaux sert, du reste, à constater la présence de cet acide dans l'oxigène.

On laisse perdre les premières cloches de gaz, et on ne recueille l'oxigène que lorsqu'il rallume les allumettes et qu'il ne précipite plus l'eau de chaux. Pour débarrasser l'oxigène de l'acide carbonique qu'il contient quelquefois, il suffit d'agiter le gaz avec une dissolution concentrée de potasse qui absorbe l'acide carbonique et laisse l'oxigène pur.

Il est facile de calculer, au moyen des équivalents, la quantité d'oxigène fourni par le peroxide de manganèse que nous supposerons pur.

En effet, l'équivalent du manganèse est 344,68; cette quantité de manganèse est unie à deux équivalents d'oxigène = 200; le peroxide de manganèse MnO^2 a donc pour équivalent 544,68.

Le peroxide de manganèse perdant, par la chaleur, le tiers de son oxigène; le tiers de 200 est de 66,6 : 544,68 p. de peroxide de manganèse supposé pur donneront donc 66,6 d'oxigène.

On retire du peroxide de manganèse la moitié de l'oxigène qu'il contient en chauffant cet oxide avec de l'acide sulfurique concentré; alors le peroxide de manganèse se dédouble en oxigène et en protoxide de manganèse qui se combine avec l'acide sulfurique.

$$MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3, + HO + O.$$

La réaction se fait dans une cornue en verre, qui communique avec une éprouvette remplie d'eau (pl. 4, fig. 2). Sous l'influence d'une faible élévation de température, la réaction se détermine et l'oxigène se dégage.

On obtient de l'oxigène très pur, en le retirant du chlorate de potasse KO,ClO^5, qui se transforme par la chaleur en chlorure de potassium KCl, et en oxigène.

$$KO,ClO^5, = KCl + O^6.$$

On voit qu'un équivalent de chlorate de potasse donne six équivalents d'oxigène. Cette quantité d'oxigène correspond environ à 39 p. 100 du poids du chlorate de potasse.

Le chlorate de potasse, se trouvant maintenant dans le commerce à un prix peu élevé, est employé généralement dans les laboratoires pour préparer l'oxigène.

La décomposition du chlorate de potasse se fait dans une petite cor-

nue de verre que l'on chauffe à une température voisine du rouge sombre.

On facilite la décomposition du chlorate de potasse en mélangeant ce sel avec une petite quantité de bi-oxide de cuivre, de peroxide de manganèse ou de platine divisé. L'influence de ces corps est restée, jusqu'à présent, sans explication; on pense qu'ils agissent par leur seule présence; car le chlorate de potasse, en se décomposant, ne leur fait éprouver aucune altération.

Nous n'insisterons pas sur l'importance du rôle que joue l'oxigène dans la plupart des réactions chimiques. L'oxigène forme une des parties constituantes de l'air atmosphérique; sans lui, les phénomènes de la végétation et de la combustion ne sauraient s'accomplir.

Il s'unit d'ailleurs à la plupart des corps que nous examinerons successivement, et forme des combinaisons qui nous mettront à même de compléter son étude.

HYDROGÈNE.

L'hydrogène a été découvert au commencement du XVIIe siècle; mais il n'est bien connu que depuis l'année 1777 où Cavendish a décrit ses principales propriétés.

Ce gaz a été nommé d'abord *air inflammable*, puis *hydrogène* (générateur de l'eau) des deux mots grecs ὕδωρ *eau*, γεννάω *j'engendre*.

L'hydrogène est un gaz permanent, incolore, insipide, inodore s'il a été purifié : souvent il exhale une odeur légèrement alliacée due à la présence d'un carbure d'hydrogène, ou à des traces d'acide sulfhydrique et d'hydrogène arséniqué. On le rend inodore en le faisant passer dans des dissolutions de sels de plomb, d'argent ou de mercure.

L'hydrogène est le plus léger de tous les corps. La densité de l'air étant prise pour unité à la température de 0° et sous la pression normale de 0,^m^76, celle de l'hydrogène est de 0,06920 (Dumas et Boussingault), ou de 0,06926 (Regnault). Un litre d'hydrogène pèse 0^gr^,08996.

Ce gaz est environ quatorze fois et demie plus léger que l'air.

On constate la légèreté de ce gaz à l'aide d'une éprouvette remplie d'hydrogène que l'on sort de l'eau verticalement et que l'on renverse ensuite. L'hydrogène s'échappe aussitôt et est remplacé par l'air atmosphérique.

Si, au contraire, on soulève l'éprouvette en laissant son orifice tourné du côté de l'eau, l'hydrogène y reste pendant un certain temps.

Enfin, si on met l'éprouvette contenant l'hydrogène en communication, par son orifice, avec une autre éprouvette remplie d'air atmosphérique, en renversant les deux éprouvettes de telle sorte que celle qui contient l'air se trouve en dessus et l'éprouvette d'hydrogène en dessous, on reconnaît alors que l'hydrogène a pris la place de l'air atmosphérique, et l'air celle de l'hydrogène.

L'hydrogène n'entretient pas la combustion, mais est néanmoins très combustible. Ainsi, une bougie plongée dans l'hydrogène enflamme les couches supérieures de ce gaz et s'éteint dans les couches inférieures.

Ce gaz est impropre à la respiration sans pourtant être délétère; un animal ne meurt dans l'hydrogène que faute d'oxigène; ce gaz introduit dans les poumons n'y produit pas de désorganisation.

L'hydrogène est le plus réfringent de tous les gaz. Il réfracte la lumière environ six fois et demie plus que l'air atmosphérique.

Ce gaz en brûlant dans l'air se combine avec l'oxigène et forme de l'eau : sa flamme est jaune et peu éclairante, parce qu'elle ne contient aucune particule solide.

L'hydrogène est à peine soluble dans l'eau qui n'en dissout qu'un centième et demi de son volume. On peut donc le recueillir sur l'eau; mais pour l'obtenir pur, il faut le recueillir sur le mercure, parce que l'eau tient en dissolution de l'oxigène, de l'azote et de l'acide carbonique, qu'elle laisse dégager en partie, lorsqu'elle est traversée par un courant de gaz.

Action de l'hydrogène sur l'oxigène.

L'oxigène et l'hydrogène n'exercent l'un sur l'autre aucune action à la température ordinaire; mais à 400 ou 500 degrés, les deux gaz se combinent et produisent de l'eau.

On observe que cette combinaison se fait dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène contre 1 volume d'oxigène.

La combinaison de l'hydrogène avec l'oxigène se produit aussi sous l'influence de l'étincelle électrique, au moyen de la mousse de platine et de certains corps divisés qui n'agissent que par leur présence.

L'hydrogène en se combinant avec l'oxigène produit une température très élevée. D'après M. Despretz, l'hydrogène donne en brûlant assez de chaleur pour fondre 315 fois son propre poids de glace. On profite de la température élevée qui résulte de la combustion de l'hydrogène pour fondre certains corps réfractaires.

Le mélange d'hydrogène et d'oxigène appelé mélange détonant, détermine la fusion du platine qui résiste à la température des feux de forges.

Pour opérer ces fusions, on peut placer dans des récipients séparés 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxigène, en déterminer l'émission, et faire arriver ces deux gaz sur la flamme d'une bougie; on obtient ainsi une flamme jaunâtre à peine éclairante, mais qui possède des propriétés calorifiques très développées.

Nous donnons dans l'atlas la description des gazomètres métalliques qui servent dans ces sortes d'expériences (pl. 4, fig. 7). Un mélange d'hydrogène et d'oxigène, renfermé dans un flacon que l'on présente à la flamme d'une bougie, produit une violente détonation et donne nais-

sance à de l'eau. L'étincelle électrique peut enflammer aussi le mélange détonant.

La détonation est occasionnée par la condensation instantanée de la vapeur d'eau au contact de l'air froid. L'eau liquide occupant un volume près de 1700 fois moindre que la vapeur, il se forme momentanément un vide dans l'intérieur du flacon, où l'air pénètre subitement et détermine une détonation assez forte qui peut causer la rupture du flacon.

On produit encore une forte détonation en enflammant un mélange d'hydrogène et d'oxigène contenu dans des bulles de savon.

Pour faire cette expérience, on introduit un mélange détonant dans une vessie garnie d'un robinet portant un tube effilé qui plonge dans l'eau de savon. On comprime la vessie; le gaz qu'on en fait sortir forme des bulles que l'on enflamme, et une détonation se fait entendre aussitôt.

Une succession rapide de détonations dans un tube de verre peut donner naissance à un son musical.

On constate ce phénomène, en faisant dégager lentement, par un tube effilé, l'hydrogène que l'on allume en tenant au-dessus de la flamme un large tube ouvert aux deux bouts. De la série de détonations qui met en vibration la colonne d'air, résulte un son dont l'intensité varie avec le diamètre et la longueur du tube.

L'appareil employé pour cette expérience porte le nom d'*Harmonica chimique*.

La flamme d'un mélange détonant, à peine visible par elle-même, acquiert un éclat que l'œil a peine à supporter, par le contact de certains corps solides, tels que le platine, et principalement la chaux. Cette lumière a été appliquée à l'éclairage des microscopes à gaz.

La propriété que possède la mousse de platine d'enflammer l'hydrogène a servi à construire un briquet particulier, qui porte le nom de *Briquet à hydrogène*, dont on doit l'invention à M. Gay-Lussac.

Dans cet appareil, l'hydrogène se produit par la réaction du zinc sur l'acide sulfurique et l'eau : le gaz peut sortir par un robinet et traverser une petite grille de cuivre contenant la mousse de platine qui détermine l'inflammation de l'hydrogène.

Le gaz prend naissance dans une cloche qui se trouve suspendue dans le flacon; l'hydrogène en se dégageant repousse peu à peu le liquide de la cloche, le chasse bientôt complétement, et empêche l'acide de réagir sur le zinc lorsque la cloche est remplie d'hydrogène : par cette disposition ingénieuse le morceau de zinc se trouve préservé de l'action de l'acide lorsque la cloche est remplie d'hydrogène, et peut servir pendant longtemps (pl. 4, fig. 3).

Préparation de l'hydrogène.

L'hydrogène s'extrait de l'eau qui est formée d'oxigène et d'hydrogène.

Ce liquide mis en contact avec un corps très avide d'oxigène se décompose et dégage l'hydrogène.

Les métaux ayant en général une grand affinité pour l'oxigène, on les emploie dans la préparation de l'hydrogène.

Certains métaux, tels que le potassium et le sodium, décomposent l'eau à froid : un fragment de potassium, introduit dans une éprouvette pleine de mercure qui contient une petite quantité d'eau à sa partie supérieure, dégage de l'hydrogène, et il reste en dissolution dans l'eau de l'oxide de potassium (potasse).

Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$K + HO = H + KO.$$

Nous n'indiquons ici la décomposition de l'eau par le potassium que pour rendre plus intelligible la théorie de la préparation de l'hydrogène; mais ce n'est jamais ainsi que l'on obtient ce gaz dans les laboratoires, à cause du prix élevé du potassium et des dangers que présente l'expérience.

On peut préparer l'hydrogène en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge; l'eau est décomposée, son oxigène se combine au fer pour former de l'oxide de fer magnétique, et il se dégage de l'hydrogène.

$$Fe^3 + 4HO = \underbrace{Fe^3 O^4}_{\text{Oxide de fer magnétique.}} + H^4.$$

L'appareil que l'on emploie se compose d'un tube en porcelaine contenant des fils de fer et reposant sur un fourneau long. Le tube de porcelaine communique, d'un côté avec une petite cornue en verre dans laquelle on a introduit quelques grammes d'eau, de l'autre avec un tube à dégagement qui s'engage sous une éprouvette remplie d'eau (pl. 4, fig. 4).

On commence par faire rougir le tube de porcelaine, et l'on fait ensuite passer la vapeur d'eau sur le fer en plaçant quelques charbons sous la cornue de verre : on voit bientôt l'hydrogène se dégager avec rapidité.

On prépare toujours l'hydrogène dans les laboratoires en décomposant l'eau par le zinc en présence de l'acide sulfurique.

Le zinc seul n'ayant pas assez d'affinité pour l'oxigène pour décomposer l'eau à la température ordinaire, on ajoute de l'acide sulfurique au mélange d'eau et de zinc; l'eau est alors décomposée par le zinc en présence de l'acide sulfurique; son oxigène se combine au zinc pour former de l'oxide de zinc qui, s'unissant à l'acide sulfurique, produit du sulfate de zinc qui reste en dissolution dans l'eau, et l'hydrogène se dégage.

C'est ce que représente l'équation suivante :

$$SO^3, HO + Zn = ZnO\ SO^3 + H.$$

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures dans lequel on introduit du zinc en grenailles (pl. 4, fig. 5).

On adapte à l'une des tubulures du flacon un tube à recueillir les gaz, et à l'autre un tube à entonnoir par lequel on verse de l'eau, jusqu'à ce que l'extrémité du tube à entonnoir plonge dans le liquide.

Le tube à dégagement s'engage sous une éprouvette remplie d'eau.

Pour déterminer le dégagement de l'hydrogène, il suffit de verser quelques grammes d'acide sulfurique dans le tube à entonnoir.

L'hydrogène s'échappe et chasse rapidement l'air contenu dans le flacon. On peut en quelques minutes recueillir plusieurs litres d'hydrogène.

L'hydrogène qui se produit dans les deux expériences précédentes est mêlé d'abord avec l'air atmosphérique qui se trouve, soit dans les vases où s'engendre l'hydrogène, soit dans les tubes de dégagement.

Pour avoir de l'hydrogène pur, on doit donc laisser perdre une certaine quantité de gaz avant de le recueillir. Si on enflammait le gaz avant d'avoir bien expulsé l'air des vaisseaux, l'hydrogène formant avec l'oxigène de l'air un mélange détonant, on aurait à craindre une détonation suivie d'accidents graves.

Cette précaution s'applique du reste à la préparation de tous les gaz; on peut dire d'une manière générale que pour obtenir un gaz pur, on doit en perdre un volume huit à dix fois plus considérable que celui de l'air laissé dans les appareils.

On détermine à l'aide des équivalents la quantité pondérale d'hydrogène produite par des poids connus d'acide sulfurique, de zinc et d'eau.

L'eau est formée d'un équivalent d'hydrogène = 12,50 et d'un équivalent d'oxigène = 100; l'équivalent du zinc est 406; et l'acide sulfurique contient un équivalent de soufre = 200, trois équivalents d'oxigène = 300. On peut donc poser la formule suivante:

$$\underbrace{Zn}_{406} + \underbrace{\underbrace{SO^3}_{200} + \underbrace{3O}_{300}}_{500} + \underbrace{\underbrace{HO}_{12,50} + \underbrace{O}_{100}}_{112,50} = \underbrace{\underbrace{ZnO}_{506} + \underbrace{SO^3}_{500}}_{1006}, + \underbrace{H}_{12,50}$$

On voit que 406 de zinc, en réagissant sur 500 d'acide sulfurique et 112,50 d'eau, produisent 1006 de sulfate de zinc et 12,50 d'hydrogène.

On comprend ici l'avantage des équivalents chimiques qui permettent d'exprimer en poids les quantités qui interviennent dans les réactions. Quoiqu'il n'entre qu'un seul équivalent d'eau dans la formule précédente, il n'en faut pas moins employer une grande quantité de ce liquide dans la préparation de l'hydrogène, afin de dissoudre le sulfate de zinc qui pourrait se déposer à la surface du zinc et s'opposerait bientôt à la réaction.

Usages de l'hydrogène.

L'hydrogène est employé dans les laboratoires de chimie pour réduire les oxides et les ramener à l'état métallique; les métaux réduits par

l'hydrogène sont en général très purs. L'hydrogène sert encore à isoler quelques métaux de leurs combinaisons avec le chlore et le soufre.

On emploie l'hydrogène dans la construction des aérostats; toutefois, dans cette dernière application, on le remplace souvent par le gaz provenant de la distillation de la houille.

AZOTE.

L'azote a été découvert, en 1772, par le docteur Rutherford.

En 1773, Lavoisier l'a reconnu comme un des éléments de l'air atmosphérique.

L'azote est un gaz permanent, incolore, inodore; il existe à l'état libre dans l'air dont il forme environ les 4/5; il est impropre à la respiration; c'est cette propriété qui lui a fait donner le nom d'azote (ἀ privatif, et ζωὴ vie); mais il n'est pas délétère, les animaux n'y meurent que faute d'oxigène. Ce gaz est impropre à la combustion. Une bougie allumée que l'on plonge dans une éprouvette remplie d'azote s'éteint aussitôt.

La densité du gaz azote est, d'après MM. Dumas et Boussingault, 0,97200, et d'après M. Regnault 0,97137.

L'azote ne se combine directement qu'avec un petit nombre de corps; cependant, lorsqu'on fait passer une grande quantité d'étincelles électriques à travers un mélange d'oxigène et d'azote humides, on obtient une combinaison connue sous le nom d'acide azotique. (AzO^5,HO.)

C'est à cette réaction que l'on doit attribuer la présence de l'acide azotique dans les pluies d'orage.

L'azote est moins soluble dans l'eau que l'oxigène; l'eau n'en dissout que 0,016 de son volume.

L'azote existe dans un grand nombre de matières organiques.

Les expériences de M. Boussingault ont prouvé que l'azote contenu dans les végétaux provient souvent de l'air. Ce chimiste a observé que certaines plantes légumineuses, croissant dans une terre exempte de corps azotés, renferment, après leur développement, une quantité considérable d'azote qui a été empruntée à l'air atmosphérique.

L'azote qui entre dans la composition des matières animales provient de celui que contiennent les aliments; il résulte en effet d'expériences faites sur les animaux à sang chaud, que dans l'acte de la respiration, l'azote atmosphérique ne paraît pas sensiblement absorbé.

Préparation de l'azote.

On retire, en général, l'azote de l'air atmosphérique.

On place sur une cuve à eau un bouchon en liége qui supporte une petite coupelle en plâtre contenant un fragment de phosphore enflammé,

que l'on recouvre d'une cloche en verre (pl. 4, fig. 6). Le phosphore absorbe, en brûlant, l'oxigène qui se trouve dans la cloche, et on obtient de l'azote contenant encore des traces d'oxigène, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de la vapeur de phosphore.

Pour débarrasser l'azote de ces différents corps, on absorbe d'abord l'oxigène avec un bâton de phosphore. La vapeur de phosphore est détruite au moyen de quelques bulles de chlore qui forment du chlorure de phosphore que l'eau décompose aussitôt. On introduit dans la cloche un morceau de potasse qui absorbe l'acide carbonique et le chlore employé en excès. Il ne reste plus qu'à dessécher l'azote au moyen du chlorure de calcium ou de la potasse.

On prépare encore l'azote en faisant passer un courant d'air atmosphérique, privé d'acide carbonique et de vapeurs d'eau, sur du cuivre chauffé au rouge qui retient l'oxigène et laisse l'azote pur (pl. 4, fig. 8).

On emploie l'appareil suivant :

A est un flacon rempli d'air; on fait passer cet air, au moyen d'un courant d'eau, dans le tube B contenant des fragments de potasse qui le débarrassent de son acide carbonique et de son humidité. L'air, traversant ensuite le tube CD rempli de cuivre chauffé au rouge, perd complétement son oxigène. Le gaz azote pur passe dans la cloche E.

L'azote peut encore être obtenu en décomposant une dissolution d'ammoniaque au moyen du chlore; l'ammoniaque est un composé d'hydrogène et d'azote AzH^3 qui, sous l'influence du chlore, se décompose en azote et en acide chlorhydrique :

$$AzH^3 + Cl^3 = 3HCl + Az.$$

Les trois équivalents d'acide chlorhydrique ne restent pas libres, ils s'unissent à trois équivalents d'ammoniaque. On a donc en réalité :

$$4H^3Az + 3Cl = 3(H^3AzHCl) + Az.$$

L'expérience se fait en introduisant dans un long tube d'un mètre, fermé par un bout, une grande quantité de dissolution de chlore qui représente environ les $\frac{1}{10}$ du tube; on achève de remplir le tube avec une dissolution d'ammoniaque.

On bouche le tube avec le pouce, et on le renverse sur une cuve à eau; la réaction se détermine aussitôt, et l'on voit se dégager des bulles d'azote qui se rendent dans l'extrémité supérieure du tube.

L'azote que l'on obtient ainsi a presque toujours une odeur piquante qui est due à la présence d'une trace de chlorure d'azote. Pour éviter, autant que possible, la formation du chlorure d'azote, on doit maintenir l'ammoniaque en excès.

On prépare enfin l'azote en chauffant de l'ammoniaque avec de l'acide sulfurique auquel on a fait absorber de l'acide azoteux. La réaction est représentée par la formule suivante :

$$SO^2, HO + {}^4AzO^3 + H^3Az = SO^3, 4HO + 2Az.$$

L'acide sulfurique, qui doit être très concentré et en grand excès, s'empare de l'eau formée dans cette réaction, et l'azote devenu libre se dégage (1).

L'azotite d'ammoniaque, dont nous parlerons en traitant des sels ammoniacaux, peut donner aussi de l'azote quand on le chauffe; il se décompose, dans ce cas, en eau et en azote :

$$AzH^3, AzO^3, HO = 2\,Az + 4\,HO.$$

CHLORE.

Schéele a découvert le chlore en 1774.

En traitant un minerai de manganèse par l'acide chlorhydrique, il isola d'abord le chlore, et constata en même temps l'existence de deux nouveaux métaux, le barium et le manganèse : on avait confondu jusqu'alors ce dernier métal avec le fer. Trois corps simples ont donc été découverts dans un même travail par le célèbre chimiste suédois, fait inouï dans les annales de la chimie.

Schéele avait considéré le chlore comme de l'acide muriatique privé de phlogistique, et l'avait nommé *Acide marin déphlogistiqué.*

Lavoisier vint ensuite, qui regarda le chlore comme étant formé d'acide muriatique et d'oxigène, et l'appela *Acide muriatique oxigéné.*

Enfin, en 1809, MM. Gay-Lussac et Thénard en France, Davy en Angleterre, reconnurent que toutes les réactions du chlore pouvaient s'expliquer en considérant l'acide muriatique oxigéné comme un corps simple.

M. Ampère lui a donné le nom de *Chlore* que tous les chimistes ont adopté.

Propriétés.

Le chlore est un gaz d'un jaune verdâtre, comme l'indique son nom, tiré du mot grec χλωρὸς; d'une odeur forte et suffocante, d'une saveur caustique, d'une densité de 2;44; il est impropre à la combustion : une bougie allumée que l'on plonge dans une cloche remplie de ce gaz, s'y éteint aussitôt.

Le chlore est impropre à la respiration, et de plus délétère.

Quelques bulles de chlore, introduites dans les poumons, produisent une suffocation violente et peuvent même causer des lésions suivies de crachement de sang.

Le chlore n'est pas un gaz permanent.

(1) Pelouze, *Annales de chimie et de physique.*

Faraday a obtenu sa liquéfaction en chauffant à 33°, dans un tube fermé aux deux bouts, des cristaux d'hydrate de chlore formés par la combinaison du chlore avec l'eau.

Sous l'influence d'une faible élévation de température, l'hydrate se décompose et l'on trouve au fond du tube deux couches liquides : la couche inférieure est du chlore liquéfié, et la couche supérieure de l'eau saturée de chlore (pl. 4, fig. 9).

La densité du chlore liquide est de 1,33.

La couleur de ce corps est, comme celle du chlore gazeux, d'un jaune verdâtre : sa tension est considérable, à 15° elle est de 4 atmosphères; aussi ne peut-on le conserver que dans des vases bien fermés.

Du chlore sec que l'on fait passer dans un tube en U entouré d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, se liquéfie très rapidement.

Le chlore est soluble dans l'eau. Un volume de ce liquide en prend 3,04 à 8°; c'est à ce terme que la solubilité de ce gaz est à son maximum. Cette solubilité diminue rapidement avec la température : à 50°, elle n'est plus que 1,09; lorsqu'on fait bouillir la dissolution de chlore, elle perd tout le chlore qu'elle contenait. Cette dissolution est d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore et présente toutes les propriétés du chlore gazeux; elle est employée dans les laboratoires de préférence au chlore, parce qu'elle peut être maniée plus facilement. Il ne faut pas la préparer à une température trop basse, parce que le pouvoir dissolvant de l'eau diminue rapidement par le refroidissement à partir de + 8°; et à 0°, l'eau ne dissout plus qu'une fois et demie environ son volume de chlore.

On doit conserver à l'abri de la lumière la dissolution de chlore, attendu qu'elle se décompose sous l'influence de la radiation solaire. Le chlore, réagissant sur les éléments de l'eau, se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et dégage de l'oxigène. Selon M. Barreswil, il se produit en outre de l'acide hyperchlorique dans l'action du chlore sur l'eau.

La dissolution de chlore est enfermée dans des flacons en verre bleu ou en verre ordinaire entourés de papier noir afin d'éviter sa décomposition.

En refroidissant à la température de 2 ou 3 degrés au-dessus de zéro une dissolution de chlore saturée à + 8°, on la voit bientôt abandonner des cristaux d'hydrate de chlore d'un blanc jaunâtre, dont la forme paraît être celle d'un octaèdre allongé à base rhomboïdale.

Cet hydrate est formé de 28 parties de chlore et de 72 parties d'eau : ce qui correspond à la formule $Cl,10HO$. Il a été appliqué par Faraday à la préparation du chlore liquéfié.

Dans la préparation de l'hydrate de chlore, il faut éviter que la température ne s'abaisse au-dessous de zéro; la dissolution de chlore se congelant presque avec la même facilité que l'eau pure, les cristaux d'hydrate de chlore pourraient être alors mêlés de glace.

Le chlore a pour l'hydrogène une grande affinité.

L'action de ces deux gaz l'un sur l'autre ne se manifeste pas tant qu'on les conserve à l'abri de la lumière et à la température ordinaire : soumis à l'influence de l'électricité, de la chaleur ou de la radiation solaire, ces deux gaz se combinent immédiatement en faisant entendre une détonation violente.

Leur combinaison produit de l'acide chlorhydrique, qui résulte de l'union de volumes égaux de chlore et d'hydrogène sans condensation : ainsi 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène donnent 4 volumes d'acide chlorhydrique.

A la lumière diffuse, le chlore et l'hydrogène s'unissent lentement et sans détonation. Mais leur mélange se conserve indéfiniment dans un lieu obscur.

Tous les rayons lumineux ne déterminent pas l'union du chlore avec l'hydrogène ; les rayons violets ont seuls cette faculté : aussi peut-on exposer à la lumière directe un mélange de chlore et d'hydrogène contenu dans des vases colorés en rouge, en jaune ou en vert, sans qu'il y ait combinaison. Le chlore agit non seulement sur l'hydrogène libre, mais encore sur un très grand nombre de composés hydrogénés. Ainsi, lorsqu'on fait passer du chlore humide dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'eau se décompose et il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxigène.

Sous l'influence de la radiation solaire et de la chaleur, le chlore peut donc enlever de l'hydrogène à l'eau pour former de l'acide chlorhydrique. Il agit de la même manière sur certaines matières organiques et s'empare de leur hydrogène. Cette réaction du chlore devient surtout évidente lorsqu'elle s'exerce sur une matière colorante.

Aucune matière colorante de nature organique ne résiste à l'action du chlore ; la teinture de tournesol, l'indigo, l'encre, sont détruits par le chlore : cette propriété a été appliquée par Berthollet au blanchiment des toiles de coton et de lin.

Lorsque le chlore agit sur une matière colorante, on peut admettre que l'hydrogène est enlevé ; mais il arrive aussi quelquefois que le chlore détermine l'oxidation des matières soumises à son action. Le chlore décompose alors l'eau pour former de l'acide chlorhydrique, et l'oxigène se trouvant à l'état naissant se porte sur la matière colorante pour la détruire ou la modifier. Le chlore pourra donc être employé tantôt comme un agent d'oxidation, tantôt comme un agent de déshydrogénation.

Un corps hydrogéné, après avoir été soumis à l'action du chlore, retient souvent du chlore au nombre de ses éléments, et l'hydrogène qui s'est combiné avec le chlore pour former de l'acide chlorhydrique se trouve remplacé par une quantité équivalente de chlore. Ce phénomène porte le nom de *Substitution* et sera examiné avec détail dans la

chimie organique. (Voir les *Généralités sur les matières organiques.*)

L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique son action sur les miasmes et les substances fétides.

L'odeur que répandent certaines substances en putréfaction est due à la présence d'une combinaison d'hydrogène et de soufre, appelée *Acide sulfhydrique*, que le chlore décompose.

Le chlore est donc employé pour désinfecter les substances qui dégagent de l'acide sulfhydrique. Cet acide étant en outre éminemment délétère, on se sert du chlore pour combattre les asphyxies produites par l'acide sulfhydrique.

Le chlore n'agit pas seulement sur les substances hydrogénées; il se combine encore avec plusieurs corps simples, tels que l'arsenic, l'antimoine, le potassium, etc., qui s'enflamment lorsqu'on les projette dans des flacons remplis de chlore.

Un fil de cuivre chauffé à son extrémité, que l'on plonge dans un flacon contenant du chlore gazeux, y brûle complétement en se transformant en chlorure de cuivre.

Préparation du chlore.

Le chlore se retire de l'acide chlorhydrique ou des chlorures; nous décrirons d'abord sa préparation au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est formé d'un équivalent de chlore et d'un équivalent d'hydrogène : sa formule est HCl.

Tous les corps qui en réagissant sur cet acide tendent à s'emparer de l'hydrogène, mettent le chlore en liberté : on emploie ordinairement le peroxide de manganèse pour préparer le chlore.

En faisant réagir sur deux équivalents d'acide chlorhydrique un équivalent de peroxide de manganèse, les deux équivalents d'hydrogène de l'acide se combinent avec deux équivalents d'oxigène de l'oxide pour former de l'eau, et deux équivalents de chlore se trouvent mis en liberté; un seul de ces équivalents se dégage, et l'autre se porte sur le manganèse pour constituer du chlorure de manganèse.

Cette réaction se représente par la formule suivante :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Lorsqu'on se propose de retirer le chlore d'un chlorure, on opère ordinairement sur le chlorure de sodium.

Le chlorure de sodium que l'on soumet à l'action de l'acide sulfurique hydraté, se transforme dans ce cas en sulfate de soude et en acide chlorhydrique :

$$NaCl + SO^3, HO = NaO, SO^3 + HCl.$$

Si cet acide chlorhydrique est en présence du peroxide de manganèse, il pourra, comme nous l'avons dit précédemment, dégager du chlore :

$$2HCl + MnO^2 = 2HO + MnCl + Cl.$$

On comprend donc qu'un mélange de sel marin, d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse produise un dégagement de chlore.

On peut également admettre que, dans la réaction précédente, la moitié de l'oxigène du bi-oxide de manganèse se porte directement sur le sodium :

$$NaCl + 2SO^3, HO + MnO^2 = NaO, SO^3 + MnO, SO^3 + Cl + 2HO.$$

Le chlore peut être obtenu à l'état gazeux ou en dissolution.

Pour préparer le chlore gazeux, on emploie l'appareil suivant (pl. 4, fig. 10).

A représente un ballon contenant le mélange qui produit le chlore; le col du ballon porte un bouchon percé de deux trous : dans l'un s'engage le tube B par lequel on introduit l'acide qui détermine la réaction; dans l'autre ouverture du bouchon se trouve un tube C, courbé à angle droit, qui communique à un tube D contenant une substance desséchante (le chlorure de calcium) destinée à absorber l'humidité qu'entraîne toujours le chlore; le tube E vient se rendre dans le flacon F : le chlore qui se dégage par le tube E déplace peu à peu l'air du flacon F en raison de sa grande densité. On reconnaît que le flacon est plein de chlore, lorsque ce corps sort en abondance par l'ouverture G. Si on retirait rapidement le flacon, l'air s'y précipiterait et remplirait le vide laissé par le tube; pour éviter cet inconvénient, on descend peu à peu le flacon en retirant successivement les supports H, I, J, sans interrompre le dégagement de chlore. Dans l'appareil précédent, on interpose souvent entre le tube C et le tube D un flacon vide K, destiné à retenir une partie de l'humidité entraînée par le gaz.

On peut encore préparer le chlore gazeux en recevant le gaz dans l'eau salée qui en dissout moins que l'eau pure; mais alors le chlore est toujours humide, et il se perd une certaine quantité de gaz qui reste en dissolution dans l'eau.

Il est impossible de recueillir le chlore sur le mercure, parce qu'il attaque ce métal, même à la température ordinaire.

La dissolution de chlore se prépare dans un appareil appelé appareil de Wolf (pl. 5, fig. 1).

A représente un ballon dans lequel le chlore se forme; B, C, D sont des flacons contenant de l'eau distillée dans laquelle le chlore doit se dissoudre; E représente une éprouvette qui contient une dissolution alcaline destinée à absorber l'excès de chlore qui ne reste pas en dissolution dans l'eau; F, G, H sont des tubes de sûreté qui doivent empêcher l'absorption et laisser rentrer l'air dans les flacons, s'il se faisait une diminution de pression dans l'intérieur de l'appareil. I est un tube en S qui sert à introduire l'acide chlorhydrique dans le ballon A, où se trouve le peroxide de manganèse; J, K, L, M, sont des tubes qui établissent une communication entre le ballon et les flacons condensateurs.

L'appareil étant monté, comme le représente la figure, on met du feu sous le ballon : le chlore se dégage rapidement, entraînant toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui reste en dissolution dans le premier flacon laveur B; les dissolutions contenues dans les flacons C et D peuvent être considérées comme pures.

L'opération est achevée lorsque le chlore sort en abondance du flacon D.

Usages du chlore.

Le chlore est un des agents les plus fréquemment employés dans les opérations chimiques et les recherches analytiques. Il sert à modifier les corps en leur enlevant l'hydrogène auquel il se substitue souvent et détermine en outre des phénomènes d'oxidation.

Le chlore est d'un grand usage dans l'industrie pour la décoloration des toiles, de la pâte à papier, etc.

Dans cette application industrielle, on emploie rarement le chlore à l'état de liberté; on le combine avec la chaux et la potasse pour former les *chlorures décolorants*.

Enfin, le chlore est appliqué comme désinfectant à la destruction des miasmes putrides.

BROME.

Le brome a été découvert en 1826 par M. Balard, qui l'a extrait des eaux-mères des marais salants, et en a fait connaître les propriétés principales.

On retire depuis quelques années des quantités assez considérables de brome des soudes de varech. On l'extrait aussi de quelques sources salées.

Le brome existe à l'état de bromure de magnésium dans l'eau de la mer; on l'a trouvé dans la plupart des salines d'Allemagne. M. Berthier a constaté l'existence du bromure d'argent natif.

Le brome est un liquide d'un rouge brun, très vénéneux, d'une saveur répugnante, d'une odeur pénétrante et très forte. Son nom dérive du mot grec βρῶμος, fétidité.

Il agit avec énergie sur les matières organiques, et les détruit en les colorant en jaune.

La pesanteur spécifique du brome est de 2,966. Il se solidifie à une température de — 22° et se volatilise facilement. Quelques gouttes de brome jetées dans un ballon plein d'air le remplissent aussitôt de vapeurs d'une couleur jaune orangée.

Selon M. Pierre, le brome entre en ébullition à 63°; la densité de sa vapeur est représentée par le nombre 5,3933.

Il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool; l'éther le dissout en toutes proportions. Le brome forme avec l'eau un hydrate solide et cristallisable.

Le brome possède quelques propriétés qui le rapprochent du chlore. Il a, comme lui, beaucoup d'affinité pour l'hydrogène ; il blanchit aussi les matières colorantes.

Le brome est moins énergique que le chlore, qui le déplace toujours de ses combinaisons : c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation du brome.

Le brome s'unit directement à un grand nombre de métaux.

Préparation du brome.

Pour préparer le brome, on soumet les eaux-mères des marais salants, dans lesquels le brome se trouve à l'état de bromure, à l'influence d'un courant de chlore ; ces eaux prennent une coloration jaune due à l'élimination du brome ; agitées avec de l'éther, elles perdent immédiatement leur couleur, et l'éther dissout le brome en se colorant en jaune. La dissolution de brome dans l'éther est traitée par de la potasse qui transforme le brome en bromure de potassium et en bromate de potasse : ce dernier sel est converti par la chaleur en bromure de potassium. On soumet alors le bromure de potassium à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse ; il se forme des sulfates de manganèse et de potasse, et le brome se dégage.

$$2SO^3, HO + KBr + MnO^2 = KO, SO^3 + MnO, SO^3 + 2HO + Br.$$

Le principe de la préparation du brome est donc le même que celui de la préparation du chlore.

M. Desfosses a retiré le brome des eaux-mères des salines en traitant d'abord ces eaux par de la chaux éteinte, pour changer en bromure de calcium le bromure de magnésium qui s'y trouve et qui se serait décomposé par l'ébullition : il a isolé ensuite le brome en distillant les liqueurs convenablement évaporées avec un mélange de peroxide de manganèse et d'acide chlorhydrique.

Le brome ainsi obtenu contient du chlore ; pour le purifier, on forme du chlorure et du bromure de barium ; le mélange de ces deux corps est traité par l'alcool qui dissout le bromure et laisse le chlorure. Le bromure de barium, distillé avec du peroxide de manganèse et de l'acide sulfurique, donne du brome pur.

Usages.

Le brome n'est employé que dans un petit nombre d'expériences de chimie. Il a été appliqué, dans ces dernières années, à la préparation des plaques daguerriennes.

IODE.

Ce corps a été découvert en 1811 par Courtois. M. Gay-Lussac en a examiné les principales propriétés et en a tracé une histoire complète dans un de ses mémoires les plus importants.

L'iode n'existe pas dans la nature à l'état de liberté; ainsi que le chlore et le brome, avec lesquels il a de grandes analogies, on le trouve toujours uni au sodium dans les plantes marines, telles que les varechs, les fucus, etc., dans les éponges, dans les eaux de la mer, dans quelques sources salées, et dans le règne minéral à l'état d'iodure d'argent. M. Bussy a signalé la présence de l'iode dans la houille de Commentry (Allier); d'après M. Duflos, l'iode se rencontre aussi mêlé au brome dans la houille de Silésie.

Propriétés.

L'iode est solide à la température ordinaire; son odeur rappelle celle du chlore et du brome; son éclat est d'un gris métallique, il ressemble à la plombagine.

L'iode cristallise en lames rhomboïdales, larges et brillantes, et souvent en octaèdres allongés. Les plus beaux cristaux d'iode s'obtiennent en abandonnant une dissolution d'acide iodhydrique au contact de l'air dans un flacon ouvert. L'hydrogène de cet acide s'unit à l'oxigène de l'air pour former de l'eau, tandis que l'iode, devenu libre, se dépose sous forme d'octaèdres allongés, quelquefois très volumineux.

La densité de l'iode à la température de 17° est de 4,948; il entre en fusion à 107°, et en ébullition vers 180°.

Les vapeurs violettes qu'il produit en se volatilisant lui ont fait donner le nom d'*iode*, du mot grec ἰωδὴς, violet. Lorsqu'on chauffe un matras bien sec, et qu'on y fait tomber une petite quantité d'iode, le matras se remplit aussitôt de vapeurs violettes remarquables par leur richesse et leur intensité.

La densité de la vapeur d'iode est de 8,716.

L'iode est peu soluble dans l'eau qui n'en dissout qu'environ 0,007 de son poids à la température ordinaire; mais il est très soluble dans l'alcool et lui communique une teinte brune très foncée.

Cette dissolution alcoolique laisse déposer par l'évaporation des cristaux d'iode. Elle est précipitée par l'eau qui en sépare immédiatement l'iode sous la forme d'un précipité brun.

L'iode se dissout dans le sulfure de carbone, et donne à ce liquide une teinte violette.

Il exerce sur les substances organiques une action destructive, et colore en jaune l'épiderme, le papier, etc. Cette coloration disparaît sous l'influence d'une élévation de température, si le contact n'a pas été suf-

fisamment prolongé : sinon, la matière organique est complétement détruite; l'iode se combine, dans ce cas, à l'hydrogène de la substance organique, pour former de l'acide iodhydrique.

L'iode, en réagissant sur les autres corps, se comporte, en général, comme le chlore et le brome; mais ses affinités sont plus faibles, et ces deux métalloïdes le déplacent de la plupart de ses combinaisons; il détruit lentement les matières colorantes. L'iode ne décompose pas l'eau sous l'influence de la radiation solaire.

Parmi les propriétés de l'iode, il en est une qui permet de constater les plus faibles quantités de ce corps et qui sert à le caractériser.

Mis en contact avec l'amidon, il produit une combinaison bleue qui porte le nom d'*iodure d'amidon*. Cet iodure se décolore à la température de 70 à 80°, et reprend sa teinte bleue quand on laisse refroidir la liqueur. Cette expérience curieuse est due à M. Lassaigne.

Préparation de l'iode.

On peut obtenir l'iode en décomposant un iodure par le chlore qui se substitue à l'iode et qui détermine sa précipitation; mais il faut avoir soin d'arrêter le dégagement du chlore aussitôt que tout l'iode a été déplacé, sinon le chlore se combinerait avec l'iodé.

Le procédé que l'on emploie ordinairement pour préparer l'iode, consiste à décomposer un iodure alcalin, l'iodure de potassium, par exemple, par l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse :

$$2SO^3, HO + KI + MnO^2 = KO, SO^3 + MnO, SO^3 + 2HO + I.$$

Cette décomposition s'exécute dans un appareil distillatoire; l'iode est entraîné par la vapeur d'eau et se condense dans les récipients.

On peut aussi retirer l'iode d'un iodure alcalin en traitant ce corps par de l'acide sulfurique, qui est décomposé en partie et produit de l'acide sulfureux et de l'iode.

$$2SO^3, HO + NaI = SO^3, NaO + I + SO^2 + 2HO.$$

Cette réaction est toujours accompagnée d'une certaine quantité d'acide iodhydrique qui se forme aux dépens de l'eau.

$$SO^3 + NaI = NaO, SO^3 + HI.$$

L'iode employé dans le commerce est extrait des dernières eaux-mères de soude de varech qui contiennent de l'iodure, du bromure, du chlorure, du sulfure de sodium, du carbonate de soude, des hyposulfites, des sulfates de potasse, de soude, de chaux, etc.

On ne peut extraire l'iode de ces eaux-mères au moyen du chlore ou de l'acide sulfurique, parce que ces corps, en agissant en même temps sur les iodures, les sulfures, les hyposulfites, produiraient un dépôt considérable de soufre et un dégagement abondant d'acide sulfhydrique, d'acide sulfureux, qui s'opposerait à la condensation des vapeurs d'iode.

M. Barruel a proposé de détruire les sulfures et les hyposulfites contenus dans les eaux-mères en évaporant ces eaux à sec, et calcinant leur résidu avec du peroxide de manganèse qui transforme les sulfures et les hyposulfites en sulfates. D'après les observations de MM. Serullas, Soubeiran et Duflos, on doit reprendre le résidu de cette calcination par l'eau et précipiter l'iode à l'état de proto-iodure de cuivre, en ajoutant dans les liqueurs d'abord du sulfite de soude et ensuite du sulfate de cuivre. Le proto-iodure de cuivre à peine soluble est lavé, desséché, et calciné ensuite avec du peroxide de manganèse; l'oxigène du peroxide de manganèse transforme le cuivre en bi-oxide qui est fixe, et l'iode mis à nu se dégage.

Usages de l'iode.

L'iode libre ou combiné au potassium est appliqué en médecine au traitement des maladies scrofuleuses.

Il sert aussi à la préparation des plaques daguerriennes.

FLUOR.

Il existe dans le spath-fluor un corps simple, appelé le fluor ou Phtore, qui n'a pas encore été dégagé jusqu'à présent de ses combinaisons.

Cependant quelques chimistes, et particulièrement M. Louyet, ont annoncé avoir retiré le fluor des fluorures d'argent et de mercure en traitant ces corps par le chlore ou par l'iode dans des vases de spath-fluor; mais ce fait n'est peut-être pas suffisamment constaté.

Toutefois l'analogie de l'acide fluorhydrique avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, et l'isomorphisme des fluorures avec les chlorures, bromures et iodures, permettent de croire que le fluor une fois isolé se rangera à côté du chlore, du brome et de l'iode. Les expériences intéressantes que M. Louyet a publiées récemment sur les fluorures tendent encore à confirmer ce rapprochement.

SOUFRE.

État naturel.

Le soufre est très répandu dans la nature; il se trouve à l'état natif dans les terrains volcaniques et combiné à la plupart des métaux avec lesquels il forme les sulfures. Il entre dans la composition du plâtre, des sulfates de barite, de strontiane, etc. Uni à l'hydrogène, il fait partie d'un grand nombre d'eaux minérales. On le rencontre aussi dans certaines substances animales, quelques huiles essentielles, etc.

Les plus beaux échantillons de soufre natif viennent de Sicile, où on

les trouve en cristaux dérivant de l'octaèdre et disséminés sur du sulfate de strontiane.

Propriétés.

Le soufre est un corps solide à la température ordinaire, insipide, inodore, acquérant par le frottement une odeur caractéristique, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et l'éther.

Le soufre est très friable : un bâton de soufre que l'on tient à la main, se brise en produisant un craquement particulier qui résulte de la dilatation inégale des molécules.

Ce corps prend par le frottement l'électricité résineuse ou négative. Sa densité est représentée par le nombre 2,087.

Le soufre entre en fusion à la température de 110° et en ébullition à 460°. Sa volatilité permet de le débarrasser par la distillation des substances étrangères qu'il peut contenir.

Sa densité de vapeur est de 6,617 ; elle a été déterminée par M. Dumas, qui de plus a constaté les modifications que subit le soufre entre son point de fusion et son point de volatilisation.

Le soufre fondu à 110° a l'aspect d'un liquide jaune fluide, et donne, par le refroidissement, du soufre à l'état solide et coloré en jaune, tel qu'il était avant la fusion.

En élevant graduellement la température du soufre, on reconnaît qu'entre 140° et 150° il prend une teinte d'un jaune foncé, à 190° une teinte orangée, et que sa consistance est devenue visqueuse; à 260°, il devient brun : à cette température, sa viscosité est telle que le ballon dans lequel s'est opérée la fusion peut être renversé sans que le soufre se répande.

En continuant à chauffer le soufre et à en élever la température, on le voit reprendre quelque fluidité. Si, à ce moment, on le refroidit brusquement en le plongeant dans l'eau froide, il reste pâteux, transparent, conserve sa couleur brune et prend une élasticité comparable à celle du caoutchouc, ce qui permet de l'étirer en longs fils. Il faut un certain temps pour que le soufre mou reprenne sa couleur jaune et sa dureté primitives.

Il résulte des expériences de M. Regnault que le soufre mou possède une capacité calorifique plus grande que celle du soufre ordinaire. Lorsqu'on le porte à 100°, il revient beaucoup plus rapidement à son état normal que lorsqu'on l'abandonne à lui-même à la température ordinaire, et dégage une certaine quantité de chaleur en changeant de chaleur spécifique.

Ainsi, quand on porte du soufre mou dans une étuve maintenue à 98°, un thermomètre dont le réservoir est enveloppé par ce soufre, s'élève bientôt jusqu'à 110°. Cette température reste stationnaire pendant deux à trois minutes et redescend ensuite à 98°.

On peut rendre encore évidente la chaleur latente du soufre mou en le plongeant dans de l'eau dont la température est un peu inférieure à 100°. La chaleur qu'abandonne le soufre devient bientôt assez grande pour faire entrer l'eau en pleine ébullition. Le soufre retiré de certaines combinaisons peut se présenter à l'état solide ou à l'état mou ; ainsi M. Selmi s'est assuré que l'eau régale sépare du sulfure de cuivre, du soufre mou et de couleur citrine.

Le soufre cristallise facilement et présente la propriété singulière d'affecter deux formes incompatibles. L'une de ces formes est l'octaèdre allongé à base rhomboïdale, elle appartient au quatrième système cristallin ; l'autre est le prisme oblique à base rhomboïdale, et rentre dans le cinquième système cristallin.

La propriété que possède le soufre de cristalliser sous deux formes incompatibles a été observée pour la première fois par M. Mitscherlich.

On obtient le soufre sous la première de ces formes, c'est-à-dire en octaèdres allongés, en le dissolvant dans certains liquides, et particulièrement dans le sulfure de carbone, et laissant la dissolution s'évaporer lentement.

Il se dépose alors des cristaux transparents, inaltérables à l'air, entièrement semblables à ceux qu'on rencontre dans la nature. Mais lorsqu'on fond le soufre et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en longues aiguilles prismatiques, dont la forme est incompatible avec celle du soufre que l'on a fait cristalliser à la température ordinaire dans un dissolvant. Ces cristaux, conservés pendant quelque temps, se modifient spontanément, perdent leur transparence, deviennent très friables, et se changent en une multitude de petits octaèdres allongés qui appartiennent au quatrième système cristallin, et ne diffèrent que par leur opacité des cristaux de soufre natif.

Cette propriété explique l'opacité que présente toujours le soufre après sa fusion et son refroidissement. Nous verrons quelquefois des corps simples ou composés affecter deux ou plusieurs formes différentes et incompatibles entre elles : c'est à cette propriété que l'on a donné le nom de *dimorphisme* ou de *polymorphisme*.

Le soufre possède une grande affinité pour l'oxigène. Il brûle dans ce gaz ou dans l'air à une température d'environ 150°, en produisant une belle flamme bleue et une odeur piquante, caractéristique, qui est celle des allumettes qu'on enflamme. Le produit de cette combustion est l'acide sulfureux, qui se trouve toujours mêlé d'une très petite quantité d'acide sulfurique.

Le soufre brûle avec vivacité, lorsqu'après l'avoir allumé dans l'air, on le porte dans un grand flacon rempli d'oxigène.

Il se combine directement avec l'hydrogène pour former un acide connu sous le nom d'*acide sulfhydrique ;* mais ce n'est jamais ainsi qu'on obtient cet acide, car le soufre et l'hydrogène ne s'unissent facilement

qu'à l'état naissant, c'est-à-dire au moment où ils sortent d'une combinaison.

Le soufre s'unit aussi au chlore, au brome, à l'iode et à la plupart des métaux. Quelques métaux, comme le fer, le cuivre, l'argent, peuvent même s'enflammer dans la vapeur de soufre, et y brûler avec autant de vivacité que dans l'oxigène ou dans le chlore.

Extraction du soufre.

Le soufre employé dans l'industrie est extrait ordinairement de terrains appelés solfatares, qui le contiennent à l'état natif.

Le soufre est tiré en grande partie de la Sicile, qui produit annuellement environ 50 millions de kilogrammes de soufre. Les minerais de Sicile sont fort riches et renferment de 30 à 50 pour 100 de soufre.

On extrait le soufre par distillation ou par simple liquation, lorsque la mine est très riche.

Le soufre a besoin, pour être purifié complétement, de deux distillations successives.

La première distillation se fait, à la solfatare de Pouzzoles, près de Naples, dans de grands pots de terre de la capacité de 20 litres, représentés par les lettres A, A (pl. 5, fig. 2). On les range des deux côtés d'un *fourneau de galère*, de manière que la panse soit entièrement plongée dans la maçonnerie.

Les pots A, A communiquent au moyen des tuyaux B, B avec les pots extérieurs C, C, qui portent eux-mêmes des robinets par lesquels le soufre fondu doit s'écouler.

On n'obtient d'abord que du soufre brut qui a entraîné environ 5 à 6 p. 100 de matières étrangères. Pour le purifier, on le soumet à une nouvelle distillation.

Cette seconde opération s'exécute dans un appareil dont on doit les dispositions principales à M. Michel, habile manufacturier de Marseille : cet appareil consiste en une grande chaudière ou un cylindre en fonte de plusieurs centimètres d'épaisseur pouvant contenir 5 à 600 kilogr. de soufre, et communiquant avec une chambre de condensation.

Le soufre n'est introduit dans la cornue qu'après avoir été préalablement fondu; il est à supposer que par cette première fusion on débarrasse le soufre de certaines substances organiques contenues souvent dans le soufre brut, et qui en se décomposant par la chaleur donnent naissance à de l'acide sulfhydrique, qui forme avec l'air contenu dans la chambre des mélanges détonants.

La marche de ce fourneau est très simple : en chauffant la chaudière qui contient le soufre brut, on détermine la volatilisation du soufre qui se condense sur les parois de la chambre sous la forme d'une poudre

légère que l'on nomme *Fleur de soufre* et qui se maintient à l'état pulvérulent tant que les murs restent à une température inférieure à 108°. En prolongeant l'opération, la température des parois de la chambre s'élève et la fleur de soufre entre en fusion. On recueille alors le soufre fondu dans un appareil qui le laisse couler ensuite dans un moule en bois de forme conique; lorsque ce moule est plein de soufre, on le plonge dans l'eau froide, et en donnant un léger coup sur une tige qui bouche l'extrémité inférieure du moule, on fait sortir le bâton de soufre qui prend alors le nom de *soufre en canon*.

Pour obtenir la fleur de soufre, l'opération doit être conduite avec lenteur: on l'entretient au contraire avec activité pendant plusieurs jours pour obtenir du soufre fondu (pl. 6, fig. 1).

La fleur de soufre ainsi obtenue contient constamment de l'acide sulfureux et souvent de l'acide sulfurique; elle rougit la teinture de tournesol: pour la purifier on doit la laver à l'eau chaude et la faire sécher à une douce chaleur.

On retire aussi le soufre en distillant certains sulfures, et particulièrement le bisulfure de fer (pyrite martiale), à l'aide d'un procédé usité depuis longtemps en Saxe et en Hongrie, qui a été introduit en France par M. Dartigues.

La distillation se fait dans des tuyaux en terre réfractaire ou en fonte, maçonnés horizontalement dans des *fourneaux de galères*. Le soufre est condensé dans un récipient de fonte recouvert d'une lame de plomb.

La pyrite peut donner ainsi jusqu'à 20 à 23 p. 100 de soufre, et laisse un résidu (pyrite magnétique) qui, par son exposition à l'air, se transforme facilement en sulfate de fer, que l'on emploie dans les arts. Le soufre obtenu par ce procédé, a une couleur verte due à une certaine quantité de sulfure de fer qui a été entraîné pendant la distillation; pour le purifier, on le fait fondre et on le laisse refroidir lentement dans des tonneaux, ce qui permet au sulfure de fer de se déposer; on prend la partie supérieure, et on la soumet à une dernière distillation.

Lorsqu'on veut préparer le soufre pur dans les laboratoires, on soumet le soufre du commerce, et particulièrement le soufre en canon, à l'action de la chaleur dans une cornue en verre qu'on met en communication avec un récipient également en verre. Cette distillation ne présente aucune difficulté, et fournit du soufre très pur.

Usages du soufre.

Le soufre a des usages nombreux dans l'industrie. Il est employé souvent pour faire des moules et des médailles ou pour prendre des empreintes.

Mélangé avec le charbon et le nitre, il constitue la poudre à tirer.

Transformé par la combustion en acide sulfureux, il sert au blanchiment de la laine et de la soie, à la préparation de l'acide sulfurique, etc.

Le soufre est employé dans la fabrication des allumettes.

Il est classé enfin parmi les agents thérapeutiques; on l'applique en médecine au traitement des maladies de la peau.

SÉLÉNIUM.

Le sélénium a été découvert en 1817 par M. Berzélius, qui l'a retiré des pyrites employées à Falhun, en Suède, dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Propriétés.

Ce corps est solide, d'un brun rougeâtre foncé, présentant une surface miroitante d'un éclat métallique. Sa cassure est vitreuse et d'un gris plombé; sa densité est de 4,3. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; il ne s'électrise que par le frottement dans l'air sec. Il est peu dur, rayé par le couteau, cassant comme le verre et facile à pulvériser.

Le sélénium présente très peu de tendance à cristalliser. On le rencontre toujours dans le commerce en masses amorphes, sous la forme de petits cylindres ou celle de médaillons à l'effigie de M. Berzélius.

Le sélénium entre en fusion vers 100°; si, une fois porté à cette température, on le laisse refroidir, il reste mou pendant un certain temps et peut se pétrir entre les doigts ou se tirer en longs fils.

La poudre de sélénium est rouge-cinabre, soit qu'on l'obtienne par une simple division mécanique du sélénium fondu, soit qu'on la précipite par la voie humide. Quand on interpose entre l'œil et la lumière le sélénium en lame mince, il paraît d'un rouge hyacinthe.

Le sélénium est insoluble dans l'eau; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et colore cet acide en vert; l'eau peut le précipiter de cette dissolution.

Le sélénium entre en ébullition à une température d'un rouge sombre, et se convertit en une vapeur jaune moins foncée que celle du soufre. Cette vapeur se condense contre les corps froids en une poudre rouge-cinabre (fleurs de sélénium). Cette poudre est très inflammable et se transforme par la combustion en acide sélénieux.

Projeté sur un charbon incandescent, le sélénium répand des fumées rouges dues à la condensation des vapeurs qui ont échappé à la combustion; dans ce cas, une partie du sélénium passe à l'état d'acide sélénieux, et une autre se change en un composé gazeux mal connu jusqu'alors, qui exhale une odeur fétide de raifort.

D'après M. Sacc, le sélénium chauffé dans l'air parfaitement sec n'y répand aucune odeur. Ce chimiste attribue à une quantité infiniment petite d'acide sélénhydrique, l'odeur qui se manifeste lorsqu'on projette du

sélénium sur un charbon rouge au contact de l'air, qui est toujours humide.

Le sélénium forme avec l'hydrogène un acide nommé *sélénhydrique*, correspondant par sa composition à l'acide sulfhydrique; quand on le respire, il présente la propriété singulière de paralyser pour un certain temps le sens de l'odorat.

La préparation du sélénium est assez compliquée. Sans entrer dans les détails de l'opération, il nous suffira de dire que l'acide sélénieux obtenu au moyen des séléniures métalliques, et particulièrement des minerais sélénifères du Harz, donne facilement du sélénium; cet acide est mis en contact avec l'acide sulfureux qui lui enlève son oxigène, et produit une poudre rouge qui est le sélénium même.

Le sélénium n'a reçu jusqu'à présent aucune application. Ce corps paraît être très peu répandu dans la nature.

TELLURE.

Le tellure a été découvert, en 1782, par Müller de Reichenstein; Klaproth en fit connaître les principales propriétés seize ans plus tard.

Ce corps est très rare; il a été découvert d'abord dans quelques mines d'or de la Transylvanie, où il est uni à l'or et à l'argent, et quelquefois au cuivre et au plomb. On l'a trouvé récemment combiné au bismuth, à Schemnitz en Hongrie. C'est de ce dernier minerai que l'on extrait le plus facilement le tellure.

Après avoir débarrassé le minerai de sa gangue, on le chauffe au rouge blanc avec un poids égal au sien de carbonate de potasse et de charbon. La masse est reprise par l'eau, le bismuth et l'excès de charbon restent à l'état insoluble, tandis que le tellure se trouve en dissolution à l'état de tellurure de potassium colorant la liqueur en rouge vineux; cette dissolution, abandonnée à l'air, laisse déposer du tellure; on purifie ce corps par des lavages à l'acide, et on le débarrasse par la distillation des traces de métaux avec lesquels il peut être mélangé.

Propriétés.

Le tellure pourrait être placé à côté des métaux à cause de quelques unes de ses propriétés physiques, telles que sa densité, son éclat; mais il se rapproche beaucoup du soufre et du sélénium par ses propriétés chimiques; il peut, comme eux, se combiner à l'hydrogène et à l'oxigène pour former un hydracide et de véritables oxacides.

Le tellure est d'un blanc argentin; il cristallise facilement et paraît être isomorphe avec l'arsenic et l'antimoine. Il est cassant, facile à réduire en poudre; sa densité est de 6,2.

Il est à peu près aussi fusible que l'antimoine, il est volatil au rouge et peut être distillé dans une cornue de grès.

Chauffé à l'air, il prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu vif.

Le tellure se dissout dans l'acide sulfurique sans s'oxider, et communique à l'acide une belle couleur rouge purpurine.

Chauffé avec une dissolution alcaline, il donne naissance à un tellururé et à un tellurite.

Le tellure se combine en deux proportions avec l'oxigène, et forme un acide tellureux (oxide de tellure), qui a pour formule TeO^2, et un acide tellurique TeO^3.

PHOSPHORE.

La découverte du phosphore remonte à l'année 1669; elle est due à Brandt et à Künckel, qui retiraient ce corps des phosphates contenus dans l'urine. En 1769, Gahn et Schéele signalèrent dans les os l'existence d'une proportion considérable de phosphate de chaux, et firent connaître un procédé facile pour en retirer le phosphore.

Propriétés.

Le phosphore est incolore, transparent, insipide, d'une odeur faiblement alliacée, d'un aspect corné. Il est flexible et assez mou pour être entamé par l'ongle. $\frac{1}{100}$ de soufre suffit pour le rendre cassant.

La densité du phosphore est de 1,77.

Ce corps entre en fusion à 44,2° d'après les expériences récentes de M. Desains, et en ébullition à 290°. Sa densité de vapeur, déterminée par M. Dumas, est de 4,355.

Le phosphore, après avoir été fondu, peut rester liquide à la température ordinaire et même à quelques degrés au-dessous de zéro. L'expérience se fait dans un verre où l'on a fondu du phosphore dans de l'eau chaude; l'eau chaude est enlevée et remplacée plusieurs fois par de l'eau froide. Il n'est pas rare de voir le phosphore rester liquide pendant plusieurs minutes au milieu d'une eau dont la température marque de 12 à 15°; il se solidifie aussitôt qu'on le touche avec un corps étranger.

Le phosphore présente, quand il est parfaitement pur, un autre phénomène non moins curieux qui a été observé par M. Thénard. Lorsqu'on l'expose à une température de 70° et qu'on le refroidit subitement, il devient noir. On reconnaît que cette modification est due à un changement moléculaire du phosphore, la coloration disparaissant par la fusion.

De tous les corps simples, le phosphore est celui qui présente, sous le rapport de la couleur, les modifications les plus nombreuses.

Lorsqu'on le soumet à la radiation solaire, soit dans le vide, soit dans des gaz qui ne peuvent l'altérer chimiquement, comme l'hydrogène,

l'azote, etc., il se colore rapidement en rouge. Il perd aussi sa transparence dans l'eau; il y devient rapidement jaune et opaque. Lorsqu'on le conserve pendant longtemps dans ce liquide, il se recouvre d'une couche épaisse d'une substance d'un blanc jaunâtre, qui paraît être du phosphore dans un état moléculaire particulier, et quelquefois aussi une combinaison de phosphore et d'eau analogue à l'hydrate de chlore. (Pelouze.)

Le phosphore ne cristallise pas par fusion, mais peut affecter des formes régulières lorsqu'on le fait dissoudre dans les huiles essentielles, et notamment dans le sulfure de phosphore. Les cristaux qu'on obtient appartiennent au système régulier et ont la forme de dodécaèdres rhomboïdaux.

Le meilleur dissolvant du phosphore est le sulfure de carbone, qui en prend des quantités considérables.

On peut réduire le phosphore en poudre en l'introduisant dans un flacon contenant de l'eau chaude, et l'agitant rapidement jusqu'à ce que l'eau se soit refroidie; le phosphore se divise d'abord en petites gouttes, qui produisent en se solidifiant de la poudre de phosphore.

La propriété que possède le phosphore d'être lumineux dans l'obscurité a servi à le désigner. Il tire son nom des deux mots grecs φῶς, lumière, φέρω, je porte. Des figures ou des lettres tracées avec le phosphore sur un tableau que l'on place dans l'obscurité deviennent lumineuses, et sont, comme on dit, phosphorescentes.

On a considéré généralement la phosphorescence du phosphore comme le résultat de la combinaison lente de ce corps avec l'oxigène. Cette opinion a été rejetée par M. Berzélius, qui a démontré que le phosphore luit dans les gaz azote et hydrogène débarrassés d'oxigène, et même dans le vide barométrique; la phosphorescence continue jusqu'à ce que l'espace où elle se produit soit saturé de vapeur de phosphore.

La phosphorescence est donc, d'après M. Berzélius, un phénomène lumineux qui accompagne la vaporisation du phosphore, mais qui ne résulte pas de son oxidation.

L'eau dans laquelle on a conservé le phosphore luit aussi dans l'obscurité. Lorsqu'on l'agite, elle répand des lueurs de peu de durée. Plusieurs corps, tels que le chlore, l'hydrogène carboné, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, peuvent empêcher le phosphore de luire dans l'obscurité. Le phosphore luit beaucoup plus fortement dans l'air raréfié que sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

Néanmoins, la cause de la phosphorescence du phosphore est encore incertaine; et, récemment, M. Fischer a fait connaître quelques expériences qui tendraient à prouver que la phosphorescence du phosphore est due, comme on le pensait autrefois, à un phénomène d'oxidation lente.

Le phosphore est un des corps qui ont pour l'oxigène la plus grande affinité; il suffit d'une faible élévation de température pour le faire brûler : aussi sa distillation demande-t-elle des soins particuliers.

On ne saurait se servir, pour distiller le phosphore, d'un appareil ordinaire de distillation, qui pourrait se briser au moment de l'inflammation du phosphore, et exposer l'opérateur à des projections de phosphore en combustion.

Cette opération s'exécute sans danger dans une atmosphère d'hydrogène : on maintient un courant de ce gaz dans une petite cornue tubulée, dans laquelle on a placé une vingtaine de grammes de phosphore, et qui communique avec un récipient également tubulé et portant un tube recourbé, dont l'extrémité plonge dans un vase rempli d'eau. Lorsque l'air de l'appareil a été chassé et remplacé par de l'hydrogène, on chauffe la cornue avec quelques charbons rouges, et la distillation du phosphore a lieu rapidement.

On emploie aussi l'appareil suivant pour distiller le phosphore dans les laboratoires (pl. 5, fig. 3).

BCD représente un tube de verre dont l'extrémité bouchée B contient du phosphore, et l'extrémité D, qui est ouverte, plonge dans un verre rempli d'eau. Cette extrémité D doit seulement affleurer le liquide, afin qu'en cas d'absorption la petite quantité d'eau qui monterait dans le tube ne puisse arriver jusqu'à la partie du tube B, qui, une fois chauffée, se briserait au contact de l'eau froide.

On chauffe le phosphore placé en B au moyen d'une lampe à alcool A ; une petite quantité de phosphore se combine avec l'oxigène de l'air contenu dans le tube; bientôt il ne reste plus que de l'azote dans l'appareil. On continue l'action de la chaleur; le phosphore se distille alors rapidement et se condense dans la partie C du tube.

Le phosphore se combine à la température ordinaire avec l'oxigène. Un bâton de phosphore abandonné à l'air pendant quelque temps répand des fumées blanches dues à la formation d'un acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide phosphatique*.

La chaleur qui se développe pendant la formation de cet acide est assez élevée pour déterminer au bout de quelques instants l'inflammation du phosphore. Pour conserver le phosphore, il faut donc le préserver du contact de l'air en le recouvrant d'eau.

Le plus léger frottement suffit pour déterminer la combustion du phosphore; aussi faut-il toujours le manier sous l'eau. Les brûlures produites par le phosphore sont dangereuses et d'une cicatrisation fort longue, parce que le phosphore laisse dans la plaie un acide très corrosif (l'acide phosphorique), qui est le résultat de sa combustion. Le phosphore s'enflamme, sous la pression ordinaire, à la température de 75°, et brûle avec une flamme très brillante.

Le phosphore produit en brûlant dans l'air, et surtout dans l'oxigène pur, une température très élevée, et une lumière si vive que les yeux ont peine à la supporter; il se change alors en acide phosphorique. Cette combustion se fait ordinairement en plongeant dans un flacon de 4 à 5 litres de capacité rempli d'oxigène, un fil de fer attaché à un bouchon et supportant une coupelle dans laquelle on a mis un morceau de phosphore qu'on enflamme en le touchant avec un corps chaud ou une allumette. (Voir *Oxigène*.)

Il arrive rarement que le phosphore se convertisse complétement en acide phosphorique, alors même qu'il brûle dans l'oxigène pur et en excès; il se produit presque toujours une petite quantité d'oxide rouge de phosphore, qui est préservé de l'action de l'oxigène par une couche d'acide phosphorique qui le recouvre.

Le phosphore, malgré son affinité pour l'oxigène, n'agit pas à la température ordinaire sur ce gaz lorsqu'il est pur et sec. Si on place un bâton de phosphore dans une cloche contenant de l'oxigène pur et parfaitement sec, le phosphore se conserve sans agir sur l'oxigène, pourvu que la température ne s'élève pas au-delà de 27°; mais si on diminue la pression, ou qu'on introduise dans l'oxigène un gaz étranger, la combinaison se détermine bientôt et l'oxigène est absorbé par le phosphore avec rapidité.

Le phosphore s'unit en trois proportions avec l'hydrogène.

Il se combine directement au chlore, au brome, à l'iode et au soufre. Ces combinaisons seront décrites plus loin.

Le phosphore, d'après M. Dupasquier, est quelquefois altéré par une petite quantité d'arsenic. Ce cas, d'ailleurs assez rare, se présente lorsque l'acide sulfurique employé à l'extraction du phosphore a été fabriqué avec des pyrites arsénicales. La couleur jaune-verdâtre que prend le phosphore peu de temps après la préparation, doit être attribuée à la présence de l'arsenic.

Le phosphore conservé dans une eau qui contient des traces de sels de cuivre en dissolution prend une teinte noirâtre.

Préparation du phosphore.

On retire généralement le phosphore du phosphate de chaux contenu dans les os des animaux; les os sont formés de carbonate de chaux, d'un phosphate de chaux basique, et d'une substance animale qui sert à la préparation de la gélatine.

Avant de décrire la fabrication du phosphore dans les usines, nous dirons comment on peut l'exécuter dans les laboratoires.

On soumet d'abord les os à la calcination au contact de l'air pour détruire la matière animale qu'ils contiennent.

Les os, après la calcination, devenus blancs et très friables, contien-

Les os calcinés peuvent céder à l'acide sulfurique la totalité de la chaux qu'ils contiennent, quand on les met en contact avec un grand excès de cet acide. On traite donc les os calcinés à blanc par une quantité d'acide sulfurique plus considérable que dans le procédé ordinaire; on obtient alors de l'acide phosphorique mêlé de biphosphate de chaux; et c'est ce mélange qu'on décompose par le charbon, comme il a été dit précédemment. L'acide phosphorique étant peu volatil, la plus grande partie de cet acide est décomposée par le charbon: il n'en passe à la distillation qu'une très faible quantité.

Le phosphore obtenu par les méthodes que nous venons d'indiquer n'est pas encore à l'état pur, il contient du charbon et d'autres corps qui ont été entraînés pendant la volatilisation.

On le purifie en le faisant fondre d'abord dans l'eau chaude et le mélangeant avec du noir d'os en poudre, qui le décolore; on l'enlève ensuite avec une cuillère, et on le plonge rapidement dans de l'eau froide, afin de le faire prendre en pains. Pour le débarrasser du noir qu'il contient, on le met dans une peau de chamois; on en fait un nouet bien solide que l'on plonge dans une terrine d'eau presque bouillante. En comprimant le nouet au moyen de pinces, le phosphore fondu passe à travers les pores de la peau.

Le phosphore n'est pas livré au commerce sous la forme de pains, mais sous celle de bâtons de quelques millimètres de diamètre. On forme ces bâtons en fondant le phosphore dans l'eau et en plongeant dans le phosphore fondu un tube de verre légèrement conique, dans lequel on fait monter par aspiration le phosphore en fusion.

On doit laisser dans le tube une couche d'eau destinée à recouvrir le phosphore, et à empêcher que le phosphore fondu ne pénètre dans la bouche de l'opérateur; on ferme alors avec le doigt le tube que l'on porte dans l'eau froide; on retire ensuite le phosphore du tube à l'aide d'une légère secousse. Ces bâtons à l'usage du commerce sont conservés dans l'eau.

On peut également former des bâtons de phosphore en faisant arriver du phosphore fondu dans des tubes de verre plongés dans l'eau tiède, que l'on refroidit ensuite avec de l'eau froide.

Usages du phosphore.

La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension dans ces dernières années, et son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourd'hui que de 7 ou 8 francs le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes à frottement, et dans les laboratoires de chimie pour faire l'analyse de l'air et préparer les phosphures, l'acide phosphorique, etc.

chromate de potasse contenant de l'acide sulfurique. L'oxide rouge se trouve transformé en acide phosphorique soluble, et l'on obtient du phosphore blanc et transparent.

Nous donnerons maintenant la théorie de la préparation du phosphore.

Le phosphate de chaux contenu dans les os, a pour formule $8CaO, 3PhO^5$; traité par l'acide sulfurique, ce sel se transforme en phosphate acide de chaux et en sulfate de chaux presque insoluble dans l'eau.

$$\underbrace{8CaO, 3PhO^5}_{\text{Phosphate des os.}} + 5SO^3, HO = \underbrace{3CaO, PhO^5}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + \underbrace{5CaO, SO^3}_{\text{Sulfate de chaux.}} + 5HO$$

Le phosphate acide de chaux calciné avec un excès de charbon se change en phosphate de chaux neutre, CaO, PhO^5, qui est indécomposable par le charbon, en oxide de carbone et en phosphore qui se volatilise.

$$\underbrace{2(CaO, PhO^5)}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + C^5 = \underbrace{C^5O^5}_{\text{Oxide de carbone.}} + \underbrace{2CaO, PhO^5}_{\text{Phosphate neutre de chaux.}} + Ph.$$

Pour préparer le phosphore en grand, on introduit le mélange de charbon et de phosphate acide de chaux préalablement calciné au rouge sombre dans des cornues en terre lutées qui peuvent contenir 18 à 20 kil. de mélange.

Les cornues sont placées dans des fours à distiller; chaque four contient 8 à 10 cornues disposées sur deux rangées, dans des niches d'une dimension un peu plus grande que celle des cornues qu'elles doivent recevoir pour que la flamme puisse circuler librement autour des cornues.

Le feu est allumé à l'une des extrémités du four, et se porte sous la panse des cornues au moyen d'un carneau qui traverse le fourneau dans toute sa longueur. Au sommet de chaque niche est pratiquée une ouverture munie d'un registre qui permet de diriger le tirage sous chaque cornue.

Les cornues communiquent avec les récipients par des allonges en cuivre semblables à celles que nous avons décrites précédemment. Elles sont d'abord chauffées lentement et portées ensuite à une température d'un rouge vif qui doit être soutenue pendant 48 ou 50 heures.

On est souvent obligé de dégager pendant l'opération les allonges métalliques qui sont obstruées par la condensation du phosphore.

L'opération, conduite avec soin, doit donner environ 90 grammes de phosphore par kilogramme de phosphate.

Au lieu de décomposer par le charbon le biphosphate de chaux, quelques fabricants préfèrent opérer sur de l'acide phosphorique, ou tout au moins sur un mélange de cet acide et de biphosphate de chaux.

Les os calcinés peuvent céder à l'acide sulfurique la totalité de la chaux qu'ils contiennent, quand on les met en contact avec un grand excès de cet acide. On traite donc les os calcinés à blanc par une quantité d'acide sulfurique plus considérable que dans le procédé ordinaire; on obtient alors de l'acide phosphorique mêlé de biphosphate de chaux; et c'est ce mélange qu'on décompose par le charbon, comme il a été dit précédemment. L'acide phosphorique étant peu volatil, la plus grande partie de cet acide est décomposée par le charbon: il n'en passe à la distillation qu'une très faible quantité.

Le phosphore obtenu par les méthodes que nous venons d'indiquer n'est pas encore à l'état pur, il contient du charbon et d'autres corps qui ont été entraînés pendant la volatilisation.

On le purifie en le faisant fondre d'abord dans l'eau chaude et le mélangeant avec du noir d'os en poudre, qui le décolore; on l'enlève ensuite avec une cuillère, et on le plonge rapidement dans de l'eau froide, afin de le faire prendre en pains. Pour le débarrasser du noir qu'il contient, on le met dans une peau de chamois; on en fait un nouet bien solide que l'on plonge dans une terrine d'eau presque bouillante. En comprimant le nouet au moyen de pinces, le phosphore fondu passe à travers les pores de la peau.

Le phosphore n'est pas livré au commerce sous la forme de pains, mais sous celle de bâtons de quelques millimètres de diamètre. On forme ces bâtons en fondant le phosphore dans l'eau et en plongeant dans le phosphore fondu un tube de verre légèrement conique, dans lequel on fait monter par aspiration le phosphore en fusion.

On doit laisser dans le tube une couche d'eau destinée à recouvrir le phosphore, et à empêcher que le phosphore fondu ne pénètre dans la bouche de l'opérateur; on ferme alors avec le doigt le tube que l'on porte dans l'eau froide; on retire ensuite le phosphore du tube à l'aide d'une légère secousse. Ces bâtons à l'usage du commerce sont conservés dans l'eau.

On peut également former des bâtons de phosphore en faisant arriver du phosphore fondu dans des tubes de verre plongés dans l'eau tiède, que l'on refroidit ensuite avec de l'eau froide.

Usages du phosphore.

La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension dans ces dernières années, et son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourd'hui que de 7 ou 8 francs le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes à frottement, et dans les laboratoires de chimie pour faire l'analyse de l'air et préparer les phosphures, l'acide phosphorique, etc.

CARBONE.

Propriétés du carbone.

Le carbone est solide, inodore, infusible et fixe.

Plusieurs de ses propriétés physiques sont éminemment variables, telles que la couleur, l'éclat, la dureté, la densité, la sonorité, la faculté de conduire la chaleur et l'électricité; aussi pourrait-on être porté à considérer comme des corps appartenant à des espèces différentes le diamant, le graphite, le noir de fumée, l'anthracite, le coke, le charbon de bois, qui ne sont cependant que des variétés du carbone.

Le carbone se combine directement à l'oxigène sous l'influence de la chaleur, et produit deux composés distincts, l'oxide de carbone (CO) et l'acide carbonique (CO^2).

Le carbone brûle d'autant mieux dans l'oxigène et dans l'air qu'il est plus léger; toutefois, dans un courant d'oxigène pur et sous l'influence d'une température élevée, le charbon le plus dense et le plus dur, qui est le diamant, brûle facilement.

L'hydrogène, malgré ses nombreuses combinaisons avec le carbone, est sans action directe sur ce corps.

Le phosphore, l'arsenic, l'azote, le bore, le silicium, le chlore, le brome et l'iode ne se combinent pas non plus directement avec le carbone.

Le soufre, chauffé avec le carbone, distille sans se combiner; mais lorsqu'on fait passer la vapeur de soufre sur du charbon incandescent, ces deux corps s'unissent pour produire un liquide connu sous le nom de sulfure de carbone.

Les propriétés que nous venons de faire connaître peuvent être considérées comme étant les propriétés caractéristiques du carbone, et se constatent dans ses différentes espèces. Nous examinerons maintenant chacune de ces espèces en particulier, en commençant par le diamant, qui est du carbone pur et cristallisé.

DIAMANT.

La véritable nature du diamant est restée longtemps inconnue.

En 1694, les académiciens *del Cimento* de Florence constatèrent que le diamant brûlait au foyer d'un miroir ardent: ce fait fut confirmé par François-Étienne de Lorraine, qui substitua à une lentille un violent feu de forge.

De 1766 à 1776, plusieurs chimistes français, et notamment Macquer, reconnurent que le diamant garanti du contact de l'air résistait à l'action de la chaleur.

A la même époque, Lavoisier et Guyton de Morveau remarquèrent que

le diamant brûlé dans l'oxigène produit constamment de l'acide carbonique; d'où ils conclurent que le diamant devait contenir du carbone.

La nature du diamant fut établie par Humphry Davy, qui démontra que le diamant donnait en brûlant la même quantité d'acide carbonique que le carbone pur, que dans cette combustion il ne se produisait que de l'acide carbonique, et qu'enfin le diamant, en brûlant dans l'oxigène, ne faisait pas varier le volume de ce gaz : Davy conclut de ses expériences que le diamant était du carbone pur.

Le diamant est le corps le plus dur que l'on connaisse.

Il ne peut être entamé que par sa propre poussière, et raye au contraire les autres corps, même l'acier trempé.

Le diamant est fixe et infusible, mauvais conducteur de l'électricité. Sa densité est de 3,55; soumis à l'insolation, il devient très phosphorescent. Il acquiert par le frottement l'électricité positive.

Les diamants sont généralement incolores, transparents et vitreux; mais ils présentent aussi quelquefois des teintes bleues, jaunes, rosées ou noirâtres.

Le diamant se trouve ordinairement cristallisé; ses principales formes cristallines sont l'octaèdre, le tétraèdre, le dodécaèdre rhomboïdal; elles appartiennent au système cristallin régulier; les faces des cristaux sont souvent curvilignes. La cassure du diamant est généralement lamelleuse à cause de la facilité et de la netteté de ses clivages. Les lapidaires mettent cette propriété à profit pour le tailler. Le diamant jouit à un haut degré de la réfraction simple.

Newton, s'appuyant sur la propriété de réfracter la lumière que possèdent les corps combustibles, fut amené à soupçonner le premier la combustibilité du diamant. Le pouvoir réfringent et dispersif du diamant donne au diamant taillé ses beaux effets de lumière.

Les nombreuses tentatives faites pour obtenir le diamant par des procédés artificiels ont toutes échoué jusqu'à présent. Ce corps étant infusible et fixe, on conçoit que les procédés ordinaires de cristallisation par fusion et par volatilisation ne puissent être appliqués au carbone. La fonte est le seul corps qui puisse dissoudre le carbone et le laisser déposer par le refroidissement; mais le carbone qui s'en sépare est du graphite, corps noir et opaque.

Les inductions géologiques n'apprennent rien sur le mode de formation du diamant; ce corps se trouve toujours dans les terrains d'alluvion, disséminé dans des sables ferrugineux qui constituent des alluvions anciennes.

La taille du diamant, inconnue des anciens peuples, a été découverte en 1476 par Louis de Berquem. Elle ajoute à son éclat naturel en multipliant le nombre de ses facettes.

La taille du diamant s'exécute en imprimant un mouvement de rota-

tion à une plate-forme horizontale en acier, recouverte de poudre de diamant (égrisée) délayée dans de l'huile. On appuie fortement contre cette plaque le diamant, qu'on débarrasse ainsi des parties rugueuses qui le recouvrent. Le diamant peut être taillé en rose ou en brillant. Le diamant taillé en rose a le dessous plat et le dessus élevé en dôme, présentant des facettes au nombre de vingt-quatre. Le diamant taillé en *brillant* ne diffère de la forme des *roses* qu'en ce que le dessous, appelé *culasse*, est taillé comme le dessus, et se compose de facettes symétriques qui correspondent à celles de la partie supérieure du diamant. Les diamants qui présentent une croûte verdâtre sont ceux qui possèdent la plus *belle eau* après la taille.

M. Jacquelain est arrivé récemment à des résultats intéressants en soumettant le diamant à l'action d'une forte chaleur produite par la pile de Bunsen. Sous cette influence, le diamant se ramollit, se partage en plusieurs fragments, perd sa transparence, augmente de volume, devient noir, et se change en un charbon entièrement comparable au coke. La densité du diamant, qui avant l'expérience était de 3,336, devient 2,677 après sa conversion en coke. Ainsi modifié, le diamant raye encore le verre, mais est devenu assez friable pour pouvoir être brisé entre les doigts. M. Jacquelain pense que certains diamants noirs, appelés diamants savoyards, ont pu se produire dans des circonstances comparables à celles qu'il a décrites.

Les diamants se trouvent principalement dans l'Inde, dans l'île de Bornéo et au Brésil. On les extrait en soumettant la terre à diamant à l'action d'un courant d'eau sur un plan incliné, consistant en une table divisée en compartiments sur lesquels s'arrêtent seulement le gravier et les diamants, qu'on sépare à la main.

Il existe des diamants appelés *diamants de nature*. Ces corps se trouvent à l'état brut sous forme sphéroïdale et ne possèdent aucun clivage. On n'a pu les tailler par aucun procédé, et ils servent à faire de la poudre de diamant.

Le plus gros des diamants connus est celui du raja de Matan à Bornéo; il pèse 300 carats ou plus de 65 grammes. (Le carat = $0^{gr},212$.)

Le Régent, diamant de la couronne de France, pèse 136 karats. Il fut acheté deux millions et demi à un Anglais nommé Pitt par le duc d'Orléans alors régent. On estime que ce diamant vaut le double du prix d'achat à cause de la beauté de sa forme et de sa parfaite limpidité.

GRAPHITE OU PLOMBAGINE. — MINE DE PLOMB.

Le graphite est quelquefois appelé plombagine ou mine de plomb.

Il contient en général 95 ou 96 p. 100 de carbone pur; il est cristallin, doux et onctueux au toucher, et tache les doigts; il brûle avec autant de

difficulté que le diamant; sa densité est de 2,5. Le graphite est ordinairement cristallisé en petites tables, ou en paillettes hexagonales assez nettement déterminées. On trouve ce corps dans les terrains de transition les plus anciens.

Le graphite a été considéré pendant longtemps comme du carbure de fer; mais les analyses ayant démontré que le graphite pur ne contenait qu'une très petite quantité de fer, qui souvent ne dépasse pas un demi-centième, et dont la proportion varie avec les différentes espèces de graphite, on s'accorde maintenant à considérer le graphite comme une variété de carbone cristallisé.

On peut obtenir du graphite artificiel en laissant refroidir lentement certaines fontes sursaturées de carbone, et en les dissolvant dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique; il reste en suspension dans la liqueur un corps cristallin d'un gris métallique identique avec le graphite naturel.

ANTHRACITE.

L'*anthracite* est une variété de charbon presque pur, plus brillante que le charbon de terre ordinaire, plus noire que le graphite. Sa densité varie de 1,6 à 2,1. Par ses propriétés et sa composition, l'anthracite semble être intermédiaire entre le graphite et la houille.

Nous donnons ici l'analyse de quelques variétés d'anthracite que l'on doit à M. Regnault.

	ANTHRACITE DE PENSYLVANIE.	ANTHRACITE DU PAYS DE GALLES.	ANTHRACITE DE MAYENNE.	ANTHRACITE DE LAMURS (ISÈRE).
Carbone.	90,45	92,56	91,98	89,77
Hydrogène	2,43	3,33	3,92	1,67
Oxigène et azote	2,45	2,53	3,16	3,99
Cendres.	4,67	1,58	0,94	4,57
Quantité de coke donnée par 100 parties d'anthracite desséchée à 120°.	84,83	89,72	89,96	89,5

L'anthracite brûle difficilement à cause de sa compacité, et ne s'embrase que lorsqu'elle est en grandes masses et soumise à une température très élevée; les morceaux isolés s'éteignent presque immédiatement, et ne s'agglutinent pas entre eux comme les fragments de houille. L'anthra-

cite décrépite lorsqu'on la chauffe; cette circonstance a empêché jusqu'à présent de l'employer seule dans le travail des hauts-fourneaux, parce que les petits fragments qu'elle produit en se délitant encombrent le fourneau.

On distingue deux variétés d'anthracite : l'*anthracite vitreuse* et l'*anthracite commune*. La première est plus pure que la seconde.

Quoique la combustion de l'anthracite présente quelques difficultés, on doit considérer ce corps comme un combustible précieux qui peut rendre de grands services à l'industrie.

NOIR DE FUMÉE.

Le noir de fumée est produit par la combustion incomplète de certaines substances organiques riches en carbone. Lorsqu'on interpose dans la flamme d'une bougie un morceau de porcelaine ou bien une lame métallique, on détermine aussitôt un dépôt de noir de fumée sur le corps qui refroidit la flamme.

Le noir de fumée est loin d'être du carbone pur; il ne contient environ que 80 pour 100 de carbone, et se trouve mélangé à des matières résineuses, à des sels de différentes espèces.

L'appareil employé dans la fabrication du noir de fumée (pl. 5, fig. 4) se compose d'un foyer extérieur, dans lequel on introduit une marmite en fonte contenant la substance destinée à produire le noir de fumée, telle que la résine, le goudron, etc. Ce foyer communique avec une chambre cylindrique, dans laquelle peut se mouvoir un cône en tôle percé d'un trou à son sommet, et servant à la fois de cheminée pendant la combustion, et de râcloire lorsque l'opération est terminée. Il suffit de faire descendre le cône pour détacher tout le noir de fumée qui s'était déposé contre les parois de la chambre.

Le noir de fumée se prépare encore, dans les Landes, en brûlant des matières résineuses dans un chambre de bois de sapin tapissée de grosses toiles. Les résines sont placées dans des pots en terre ou des marmites en fonte. On tient la chambre fermée tant que dure la combustion, qui dans ce cas est incomplète; il se dépose sur les toiles des quantités abondantes de noir de fumée, que l'on retire de temps en temps.

Le noir de fumée se produit encore en grande quantité dans les fours qui servent à préparer le coke.

Le noir de fumée ainsi préparé est employé dans les peintures en noir. Il sert dans la fabrication de l'encre d'imprimerie.

CHARBON MÉTALLIQUE.

On donne le nom de *charbon métallique* à un résidu charbonneux que déposent certaines substances volatiles en passant à travers des tubes de porcelaine ou de fonte chauffés au rouge.

Ce charbon se produit aussi dans les hauts-fourneaux et dans la fabrication du gaz de l'éclairage.

Dans ce dernier cas, les carbures d'hydrogène résultant de la houille, traversant des cylindres fortement chauffés, éprouvent une décomposition partielle et produisent du charbon métallique.

Ce charbon a souvent le brillant et la sonorité d'un métal; il est très dur, bon conducteur de la chaleur et brûle avec difficulté.

COKE.

Le *coke* est le charbon qui provient de la distillation de la houille.

La houille, soumise à l'action de la chaleur, donne naissance à des produits volatils formés principalement d'eau, de goudron, de gaz, et laisse pour résidu le coke, qui a l'aspect poreux de la pierre ponce.

Sa couleur est d'un gris de fer, son éclat demi-métallique; on peut le toucher sans qu'il laisse sensiblement de trace noire sur les mains.

Le coke attire l'humidité de l'air comme le charbon de bois. Dans les temps secs, il abandonne une partie de cette humidité et n'en retient que 0,04 à 0,05 de son poids.

Le coke ne brûle facilement qu'en grandes masses et sous l'influence d'un courant d'air rapide; les fragments incandescents que l'on retire du foyer s'éteignent aussitôt.

C'est le combustible qui produit en brûlant le plus de chaleur; il donne dans les hauts-fourneaux des résultats que l'on ne peut obtenir avec le charbon de bois.

On se sert du coke pour le chauffage domestique; mais on l'emploie surtout pour le chauffage des locomotives et la fonte des métaux. Dans la fabrication du fer, il remplace la houille, qui ne peut être employée dans le travail des hauts-fourneaux à cause de sa fusion facile et de la grande quantité de soufre qu'elle contient.

Le coke étant beaucoup moins combustible que le charbon de bois, la carbonisation de la houille s'exécute avec beaucoup plus de facilité que celle du bois.

On peut d'abord distiller la houille dans des cylindres en fonte, comme dans la fabrication du gaz de l'éclairage; mais dans ce cas la fabrication du coke n'est qu'accessoire.

Souvent on carbonise la houille par une méthode analogue à celle que l'on suit dans les forêts pour la préparation du charbon de bois.

On forme avec la houille en morceaux, sur un terrain battu, un tertre

conique dont la base est de 5 à 6 mètres et la hauteur d'un mètre environ. Au centre, un espace vide est ménagé pour servir de cheminée par laquelle le feu est introduit. On modère la chaleur, qui se communique de proche en proche, en recouvrant le cône de poussier de coke. La carbonisation dure quarante-huit heures environ. L'opération est terminée, lorsque la masse est devenue incandescente, et qu'il ne se dégage plus de fumée ni de flamme; on étouffe alors le feu avec du poussier, ou on l'éteint en étalant le coke sur le sol.

Dans quelques localités, et principalement dans les environs de Saint-Étienne, on carbonise la houille dans des tas de forme prismatique qui ont 15 à 20 mètres de long, 1 mètre de hauteur, 2m,50 à leur base inférieure et 1m,75 à leur partie supérieure.

Enfin le coke peut être fabriqué dans des fours en briques de formes variables; il est facile alors de recueillir le noir de fumée qui se forme pendant la combustion incomplète de la houille.

On dirige la fumée dans une série de chambres en briques voûtées, où vient se déposer le noir de fumée.

En moyenne, 100 parties de houille fournissent 50 à 60 parties de coke.

CHARBON DE BOIS.

Le charbon de bois est le résidu fixe qui provient de la distillation du bois ou de sa combustion incomplète.

Le bois, séché à l'air, présente à peu près la composition suivante:

Carbone	38,5
Eau combinée	35,5
Cendres.	1,0
Eau libre.	25,0
	100,0

On voit donc que si par la distillation le bois pouvait se décomposer en eau et en carbone, on devrait obtenir 38,50 de carbone. Mais on ne saurait éviter, pendant la distillation du bois, la production de gaz hydrogène carboné, d'oxide de carbone, de goudron, d'acide acétique, tous corps qui contiennent du carbone. Aussi les méthodes les plus parfaites ne donnent-elles que 27 à 28 p. 100 de charbon. Les procédés ordinaires de carbonisation employés dans les forêts n'en donnent que 17 à 18 p. 100.

On fabrique le charbon de bois par deux procédés différents.

Le premier, qui est le plus usuel, s'exécute en plein air et porte le nom de *procédé des forêts;* dans le second procédé, on emploie des vases distillatoires qui permettent, non seulement de recueillir le charbon de bois, mais encore de condenser les produits volatils, riches en acide acétique et en esprit de bois, qui se sont formés pendant la distillation du bois.

Nous décrirons ici seulement le procédé des forêts, nous réservant de traiter de la distillation du bois à l'article acide acétique.

Carbonisation en meules.

Le charbon se fabrique ordinairement dans les forêts par un procédé qui porte le nom de *carbonisation en meule* ou de *procédé de carbonisation des forêts* (pl. 7, fig. 1 et 2).

Dans le procédé habituel de la carbonisation en meules, on commence par établir, au centre d'un aire plane circulaire, trois ou quatre montants verticaux qui forment une cheminée de 0m,30 environ de diamètre, autour de laquelle le bois se range circulairement sur trois étages, de façon que chaque bûche se trouve comprise dans un plan vertical passant par l'axe de la meule. Les gros morceaux sont au centre, les petits à l'extérieur. On couvre la meule, dont les dimensions varient de 30 à 150 stères, avec de la terre et du fraisil, des feuilles, etc. On l'allume en découvrant la cheminée et en jetant au centre de la meule du charbon embrasé que l'on recouvre de menu bois. A la base et à l'extérieur de la meule, on perce des trous qui restent ouverts pendant toute la durée de la carbonisation, et qui servent à introduire l'air nécessaire à l'opération. On laisse la cheminée ouverte pendant quelques heures pour que la combustion s'établisse au centre de la meule, et on la remplit de temps en temps avec du menu bois, afin de former au centre de la meule un amas de charbon. Quand la combustion est suffisamment active, ce qui arrive au bout d'un temps qui varie avec la dimension des meules, on bouche la cheminée, puis on laisse la meule en repos pendant quelques heures. De petites fumées blanches se dégagent alors de sa surface, surtout de la partie supérieure, qui commence à s'affaisser. On perce des évents dans la couverture de la meule, vers sa partie supérieure. Une fumée blanche et abondante s'en dégage pendant quelques heures; puis cette fumée devient bleuâtre et presque transparente, ce qui indique que la carbonisation est achevée dans cette partie de la meule. On perce de nouveau les évents de dégagement à 0m30, ou 0m40, au-dessous des premiers, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les évents de dégagement arrivent près des trous de la base de la meule, qui restent ouverts pendant la durée de la carbonisation. La meule s'est beaucoup affaissée, le bois ne donnant que 0,30 à 0,40 de son volume de charbon.

Pour déterminer ce qui se passe dans l'opération de la carbonisation en meule, il est essentiel de connaître de quelle manière l'air, introduit par *les trous de pied*, agit sur le combustible pour l'amener à l'état de charbon. L'oxigène de l'air se convertit-il en acide carbonique ou en oxide de carbone? Brûle-t-il du charbon ou seulement les produits de la distillation du bois? Enfin, comment la carbonisation marche-t-elle dans l'intérieur de la meule?

En comparant la composition des gaz qui se dégagent des évents avec celle des gaz produits dans la distillation du bois en vases clos, M. Ebelmen a pu résoudre ces différentes questions.

Lorsque la fumée est blanche et abondante, les gaz qui sortent des évents ont donné à l'analyse les résultats suivants (moyenne de cinq expériences):

Acide carbonique. . . .	26,7
Oxide de carbone. . . .	9,7
Hydrogène	9,9
Azote.	53,7
	100,0

Produits liquides correspondant à 1 litre du gaz précédent, supposé sec, $1^{gr},03$. Ces produits paraissent identiques à ceux que donne la distillation du bois en vases clos.

Quand la fumée est claire, presque transparente et peu abondante, l'analyse des gaz puisés dans l'évent a donné (moyenne de trois expériences):

Acide carbonique. . . .	22,6
Oxide de carbone. . . .	5,7
Hydrogène	12,3
Azote.	59,5
	100,0

Produits liquides correspondant à 1 litre de gaz sec, $0^{gr},531$.

On voit déjà par ces analyses que l'oxigène de l'air se transforme principalement en acide carbonique; en effet, la proportion d'oxide de carbone contenue dans ces gaz ne renferme guère que le quart ou le cinquième de l'oxigène qui correspond à l'azote dans l'air atmosphérique.

Mais on peut arriver à une conclusion plus positive en comparant les résultats précédents à l'analyse des gaz obtenus dans la distillation du bois en vase clos.

Les gaz correspondant à la première période de la distillation en vase clos, c'est-à-dire à l'apparition de fumées abondantes, épaisses et piquantes, ont donné à l'analyse:

Acide carbonique. . . .	44,9
Oxide de carbone. . . .	36,8
Hydrogène	16,8
Azote et perte.	1,5
	100,0

A la fin de la distillation, quand les gaz dégagés brûlaient à l'air avec une flamme bleue, l'analyse a donné:

Acide carbonique. . . .	29,2
Oxide de carbone. . . .	24,9
Hydrogène	44,2
Azote et perte.	1,7
	100,0

L'expérience de distillation dans laquelle on a fait les deux analyses qui précèdent, a donné, en charbon, les 25 p. 100 du poids du bois, et ce charbon obtenu perdait encore, par une forte calcination dans un creuset fermé, les 9,4 p. 100 de son poids.

Supposons que l'oxigène atmosphérique, dans la carbonisation en meules, ne produise que de l'acide carbonique, et retranchons l'azote et l'acide carbonique correspondant (20,8 d'acide carbonique pour 79,2 d'azote), nous trouverons les restes suivants, qui représenteraient, dans cette hypothèse, la composition des gaz produits par la distillation du bois.

Première période. — Fumées blanches épaisses.

Acide carbonique	12,6	39,1
Oxide de carbone	9,7	30,0
Hydrogène.	9,9	30,9
	32,2	100,0

Deuxième période. — Fumées claires.

Acide carbonique.	7,0	28,0
Oxide de carbone	5,7	22,8
Hydrogène.	12,3	49,2
	25,0	100,0

On voit que, dans la supposition faite par M. Ebelmen, les gaz provenant de la distillation dans les meules auraient une composition semblable à celle des gaz produits dans la distillation en vases clos, surtout vers la fin de l'opération. Dans les deux cas, la proportion d'acide carbonique et celle de l'oxide de carbone vont en diminuant du commencement à la fin de l'opération, tandis que l'hydrogène augmente. L'apparition des fumées blanches et transparentes, dans la carbonisation en meule, indique que les gaz ne traversent plus qu'un combustible de composition uniforme, et les résultats des analyses doivent être alors comparables à ceux que donne la fin de l'analyse en vases clos. Les gaz qui accompagnent les fumées blanches et épaisses dans la carbonisation en meules correspondent au contraire à ces combustibles de composition variable, et ne peuvent pas être exactement comparables aux premiers produits de la distillation du bois en vases clos.

C'est en partant de ces résultats que M. Ebelmen est arrivé aux deux

conclusions suivantes, qui lui paraissent fondamentales pour la théorie de l'opération :

1° L'oxigène de l'air qui pénètre dans la meule par les évents d'admission, se change complétement en acide carbonique, sans mélange d'oxide de carbone ;

2° L'oxigène de l'air se porte en entier sur le charbon déjà formé, et son action est nulle sur les produits de la distillation du bois, en sorte que celle-ci s'opère de la même manière qu'en vases clos.

Ces deux principes, une fois posés, permettent d'apprécier assez nettement ce qui se passe dans la carbonisation du bois en meules. Nous avons vu qu'on allumait la meule par le centre, et que l'on conduisait l'opération en perçant des évents du sommet à la base du cône. La carbonisation s'opère donc du haut en bas et du centre à la circonférence. La surface de séparation entre le charbon déjà formé et le bois, paraît être celle d'un tronc de cône renversé, dont l'axe serait celui de la meule et dont l'angle irait constamment en s'ouvrant, à mesure que la carbonisation s'approche de la base de la meule. Cette manière de concevoir la marche de l'opération paraît s'accorder en tous points avec les résultats des analyses, ainsi qu'avec les circonstances que présente la carbonisation. Pour concevoir, en effet, que l'oxigène se change seulement en acide carbonique, il faut nécessairement admettre que l'air ne traverse pas une épaisseur considérable de charbon incandescent, et qu'ainsi la combustion du charbon s'opère constamment à la surface de séparation, entre le charbon produit et le bois incomplétement distillé. Le refroidissement dû à l'absorption de chaleur latente produite par la distillation du bois s'oppose à ce que l'acide carbonique, premier produit de la combustion, puisse se changer en oxide de carbone ; en effet, on sait que cette transformation a besoin, pour s'effectuer, d'une température élevée.

Une expérience directe, faite par M. Ebelmen à Audincourt, un an après la publication de son mémoire, a confirmé très nettement les conclusions qui précèdent (1). Une meule de 30 stères de bois a été montée d'après le procédé ordinaire, et l'on a conduit la carbonisation comme d'habitude. Quand les évents de dégagement sont arrivés à la moitié de la hauteur de la meule, on a découvert la meule et on en a enlevé une moitié afin de voir la répartition du bois et du charbon dans la meule vers le milieu de l'opération (pl. 7, fig. 3).

Toute la partie centrale de la meule ABCD était convertie en charbon entassé inégalement. La partie extérieure, qui s'était engendrée par la révolution du triangle ABC autour de l'axe de la meule, était formée par du bois qui n'avait pas même éprouvé de commencement de dessicca-

(1) *Annales des mines*, 4e série, t. III, p. 365.

tion. Les lignes AB et CO marquaient très nettement la séparation entre le bois et le charbon. On voyait des bûches, charbonnées à leur extrémité, être à l'état naturel à un décimètre de la partie complétement carbonisée.

On se représente facilement l'avancement de la carbonisation en concevant que la génératrice AB du tronc du cône, qui forme la séparation entre le bois et le charbon, aille en s'inclinant de plus en plus sur le plan horizontal, jusqu'à ce qu'elle se confonde avec lui.

Propriétés générales du charbon de bois.

Le charbon de bois est dense lorsqu'il provient de la calcination de bois durs, et très léger lorsqu'il a été produit avec du bois blanc.

La combustibilité du charbon de bois varie avec sa densité; un charbon de chêne, qui est très dense, s'enflamme plus difficilement que le charbon de fusain, qui est très léger: aussi ce dernier est-il préféré pour la préparation de la poudre à tirer.

La méthode que l'on a employée pour carboniser le bois exerce aussi de l'influence sur la combustibilité du charbon, et l'on peut dire que le charbon préparé par distillation est toujours plus léger et plus combustible que celui qui a été obtenu par la carbonisation en plein air.

Le charbon ne commence à brûler qu'à la température de 240° : au moment où on le sort des meules, il est souvent très pyrophorique. Introduit dans les magasins lorsqu'il est encore chaud, il s'embrase quelquefois spontanément; cette inflammabilité est due à la faculté que possède le charbon d'absorber l'air atmosphérique.

Le charbon décompose l'eau à une température rouge. L'hydrogène de l'eau devient libre, et son oxigène s'unit au carbone pour former de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique.

Cette décomposition se fait ordinairement dans un tube de porcelaine rempli de braise que l'on a préalablement calcinée afin de la débarrasser des gaz qu'elle contient encore. Ce tube communique d'une part avec une petite cornue remplie d'eau, et de l'autre avec un tube en verre propre à recueillir les gaz. Lorsque le charbon est incandescent, on porte à l'ébullition l'eau de la cornue, et la vapeur, en passant lentement sur le charbon, donne naissance à des gaz qu'on reçoit dans des éprouvettes.

Ces gaz ne présentent pas toujours la même composition, car l'acide carbonique étant lui-même décomposé par le charbon, produit des quantités variables d'oxide de carbone: ils ne contiennent que des traces d'hydrogène carboné. Cela se conçoit, puisque tous les carbures d'hydrogène se réduisent en charbon et en hydrogène à la température même à laquelle a lieu la décomposition de l'eau par le charbon.

D'après M. Bunsen, un mélange gazeux provenant de la décomposition de l'eau par le charbon, présentait la composition suivante :

Hydrogène.	56,03
Oxide de carbone. . . .	29,15
Acide carbonique. . . .	14,65
Hydrogène carboné. . .	00,17
	100,0

La proportion de cendres que laisse un charbon en brûlant varie avec les espèces de bois qui l'ont produit.

D'après M. Berthier, cette proportion de cendres est :

pour 1000 de bois de tilleul.			50	de cendres
—	—	chêne	25	—
—	—	faux ébénier	12	—
—	—	bouleau	10	—
—	—	sapin.	8	—
—	—	charme.	26	—
—	—	hêtre.	30	—

Le charbon de bois est très poreux : il absorbe en se refroidissant une grande quantité de gaz et de vapeur d'eau ; le charbon ordinaire exposé à l'air contient de 10 à 12 pour 100 d'eau ; il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

En le calcinant, on lui fait perdre les gaz qu'il a absorbés, et on le transforme en braise qui conduit alors la chaleur et l'électricité : dans cet état, il peut servir à envelopper le pied des paratonnerres, et faciliter l'écoulement du fluide électrique dans le sol.

Un morceau de charbon qui sort des hauts-fourneaux par l'ouverture pratiquée pour l'écoulement des scories, et qui a été soumis par conséquent à une température très élevée, conduit assez bien la chaleur pour qu'il soit impossible de le tenir à la main lorsqu'on fait rougir une de ses extrémités.

Lorsqu'on fait communiquer deux morceaux de charbon calcinés et taillés en pointe avec les deux pôles d'une forte pile, et que l'on rapproche graduellement les extrémités du charbon, on voit apparaître alors une clarté des plus vives qui ne peut être comparée qu'à celle du soleil ; cette lumière n'est pas plus forte dans l'air que dans le vide : aussi l'expérience se fait-elle ordinairement dans une cloche où le vide a été fait préalablement. On voit la pointe du charbon placé au pôle négatif de la pile se creuser, tandis que le charbon placé au pôle positif se recouvre d'un dépôt charbonneux ; ce qui semble indiquer qu'il s'est fait un transport de charbon d'un pôle à l'autre.

Le charbon de bois a la propriété d'absorber les matières colorantes ; il peut même déterminer la précipitation d'un grand nombre de corps inorganiques, comme l'a reconnu M. Payen, et plus récemment M. Graham. Le charbon précipite l'iode de sa dissolution dans l'iodure de

potassium, la chaux, l'azotate de plomb, et la plupart des sous-sels métalliques de leur dissolution dans l'eau. M. Chevallier et plusieurs autres chimistes ont étendu les expériences de M. Graham à un grand nombre de sels. Il est probable que les corps absorbés par le charbon contractent avec lui une sorte d'adhérence, et se fixent à sa surface comme les mordants et les matières colorantes à la surface des tissus. Les matières organiques qui ont été absorbées par le charbon, peuvent être retirées sans avoir subi de modification.

Le charbon de bois jouit aussi de la propriété d'absorber les gaz, sans cependant se combiner avec eux.

On constate ce fait facilement en éteignant dans du mercure des morceaux de charbon incandescent, et les faisant ensuite monter dans des éprouvettes où se trouvent différents gaz. Les gaz sont condensés avec une grande rapidité.

Théodore de Saussure a reconnu que l'absorption est variable avec la nature des gaz. On peut dire, d'une manière générale, que les gaz qui sont absorbés en plus grande quantité par le charbon, sont les plus solubles dans l'eau.

Les résultats principaux des recherches de Théodore de Saussure sont indiqués dans le tableau suivant :

1	mesure de charbon de buis	absorbe	90	mesures de	gaz ammoniac.
1	—	—	85	—	acide chlorhydrique.
1	—	—	65	—	acide sulfureux.
1	—	—	55	—	acide sulfhydrique.
1	—	—	40	—	protoxide d'azote.
1	—	—	36	—	acide carbonique.
1	—	—	35	—	bicarbure d'hydrogène.
1	—	—	9,42	—	oxide de carbone.
1	—	—	9,25	—	oxigène.
1	—	—	7,5	—	azote.
1	—	—	1,75	—	hydrogène.

Les gaz absorbés se dégagent lorsque le charbon vient à être soumis à l'action du vide.

La condensation des gaz par le charbon favorise leur action sur d'autres corps : ainsi le charbon de bois, saturé de gaz acide sulfhydrique et introduit dans l'oxigène, donne naissance, comme l'a reconnu M. Thenard, à une détonation en produisant de l'eau et de l'acide sulfureux ; si l'oxigène est mêlé à l'azote, l'action est plus lente ; l'hydrogène seul est brûlé, et il se forme un dépôt de soufre.

La propriété absorbante du charbon a été utilisée dans l'industrie ; cette propriété fait employer le charbon comme désinfectant et comme préservant de la putréfaction les matières animales.

CHARBON ANIMAL.

On donne le nom de *charbon animal* à un mélange de charbon très divisé et de sels terreux, qui provient de la calcination des os en vases clos.

Ce corps possède à un haut degré la propriété décolorante qu'il doit à la grande division du charbon qu'il contient, comme l'a prouvé M. Bussy dans un travail intéressant; un charbon compacte et non poreux n'exerce aucune action sur les matières colorantes.

La propriété décolorante du charbon a été examinée aussi avec soin par MM. Payen et Desfosses.

Le charbon animal est principalement employé dans la fabrication du sucre : il se trouve, dans le commerce, en poudre ou en grains.

Lorsqu'il a été appliqué, pendant un certain temps, à la décoloration du sirop, il perd sa propriété décolorante. On le revivifie en le faisant bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ordinaire, et en le calcinant ensuite, seul ou avec des os, dans les fours qui servent à la fabrication du noir neuf.

L'acide chlorhydrique que l'on emploie dans la revivification du noir animal, sert à dissoudre la chaux absorbée par le charbon.

Quelques fabricants, pour revivifier le charbon animal, commencent par l'abandonner à lui-même pendant quelques semaines. Il se développe dans sa masse une fermentation que l'on attribue à la présence du sucre et des matières organiques. Le charbon est ensuite soumis à la calcination.

Le noir animal peut être revivifié plusieurs fois; mais comme il se forme toujours un peu de poussière dans chaque opération, on passe le charbon revivifié à travers un crible qui retient le noir en grains et laisse passer *le noir fin* qui sert dans les raffineries.

Quelquefois on revivifie le noir animal en le soumettant simplement à l'action de la vapeur d'eau qu'on fait circuler dans des cylindres en fer incandescents où l'on place le noir à revivifier.

La revivification du noir est une opération importante : le prix du noir neuf est assez élevé; et la quantité de noir animal employé dans la fabrication du sucre indigène atteint, dans certaines usines, le tiers du poids du sucre produit.

Préparation du noir animal.

On prépare ordinairement le noir animal dans des fours de vaste dimension, où l'on introduit des marmites en fonte remplies d'os destinés à être calcinés. Ces marmites, placées les unes sur les autres, se ferment mutuellement; la dernière seule porte un couvercle.

Une faible quantité de combustible suffit pour commencer la calcination; en effet, dès que les gaz qui se dégagent des os sont embrasés, la chaleur devient assez forte pour continuer la calcination.

Quand les marmites sont froides, on en retire le charbon qui a conservé la forme des os; le charbon est alors concassé dans un moulin et passé au crible. On produit ainsi le noir *en poudre* et le noir *en grains*.

Lorsqu'on se propose d'employer, dans les laboratoires, le noir en poudre comme décolorant, il est indispensable de le traiter préalablement par l'acide chlorhydrique, et de le laver ensuite à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de sels calcaires. Sans cette précaution, le noir animal abandonnerait une certaine quantité de chaux aux liqueurs acides soumises à son action et les rendrait impures.

ARSENIC.

L'arsenic est solide à la température ordinaire, d'un gris d'acier très brillant quand il vient d'être volatilisé, mais s'altérant rapidement au contact de l'air.

Ce corps se réduit facilement en poudre; il est sans saveur, insoluble dans l'eau; sa texture est généralement cristalline.

L'arsenic n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire; chauffé au rouge ou projeté sur un charbon allumé, il répand une odeur alliacée très forte et caractéristique.

La densité de l'arsenic est de 5,75; ce corps, soumis à l'action de la chaleur, se volatilise sans devenir liquide.

Toutefois, on peut déterminer la fusion de l'arsenic en le chauffant dans un tube métallique fermé aux deux extrémités (1).

La densité de vapeur de l'arsenic, déterminée par M. Dumas, est de 10,39.

L'arsenic se volatilise vers 300°: ses vapeurs, en se condensant, donnent naissance à des tétraèdres.

Il se combine avec l'oxigène sous l'influence d'une température peu élevée, brûle dans ce gaz avec une flamme bleue pâle, et produit de l'acide arsénieux, appelé improprement dans le commerce arsenic.

(1) La fusion de l'arsenic ne peut pas s'opérer dans un tube de verre qui fond ordinairement avant que l'arsenic se liquéfie. M. Cloëz a obtenu la liquéfaction de l'arsenic dans des tubes en fer recouverts intérieurement d'une couche de verre. Ces tubes peuvent servir dans plusieurs expériences; leur disposition ingénieuse permet de les préparer facilement dans les laboratoires. Pour les faire, on prend un tube de verre vert à analyse organique, que l'on entre dans l'intérieur d'un canon de fusil ouvert aux deux extrémités; on ferme ensuite le tube aux deux bouts au moyen de la lampe d'émailleur, et l'on expose le double tube à l'action d'une température rouge: l'air enfermé dans le tube se dilate et fait adhérer le verre à moitié fondu contre les parois du canon de fusil. On obtient ainsi un tube métallique enduit dans son intérieur d'une couche vitreuse, pouvant supporter une température très élevée sans se casser, et présentant les avantages des tubes de porcelaine.

Un grand nombre de corps simples se combinent directement avec l'arsenic.

L'arsenic en poudre, jeté dans un flacon rempli de chlore, s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic ($Ar\,Cl^3$).

L'arsenic se trouve quelquefois dans la nature à l'état de pureté.

On le prépare en soumettant au grillage des arséniures métalliques qui forment de l'acide arsénieux volatil : cet acide, chauffé avec un excès de charbon, se réduit et donne de l'arsenic qui se condense dans des récipients.

L'arsenic est employé pour la destruction des insectes : on le réduit en poudre fine que l'on recouvre avec de l'eau.

L'arsenic, introduit dans l'estomac d'un animal, peut n'y déterminer des symptômes d'empoisonnement qu'au bout d'un temps assez long ; on suppose que dans ce cas il devient vénéneux en se transformant en acide arsénieux.

BORE.

MM. Gay-Lussac et Thénard ont isolé le bore en décomposant par du potassium l'acide borique qui est une combinaison d'oxigène et de bore.

Le produit de cette réaction est un mélange de bore et de borate de potasse qui, traité par l'eau, donne du borate de potasse soluble et du bore insoluble.

Le bore est un corps pulvérulent, d'un brun verdâtre, plus pesant que l'eau, complétement fixe, sans odeur ni saveur.

D'après quelques chimistes, le bore serait légèrement soluble dans l'eau, communiquerait à ce liquide une teinte d'un jaune verdâtre, et pourrait être précipité de sa dissolution par des sels solubles.

Le bore a une très grande affinité pour l'oxigène. L'oxigène libre ou les corps oxidants le transforment en acide borique.

Le bore, mêlé à l'azotate de potasse, s'oxide lorsqu'on le chauffe, et la réaction est souvent accompagnée d'une détonation violente.

SILICIUM.

L'acide silicique (silice), qui est une *combinaison* de silicium et d'oxigène, est décomposé par le potassium ; mais cette décomposition est toujours incomplète, elle exige une température très élevée et ne pourrait pas servir à préparer le silicium.

On obtient le silicium par une méthode due à M. Berzélius, et qui consiste à calciner dans un tube de verre un mélange de potassium et de fluorure double de silicium et de potassium.

Le fluorure de silicium contenu dans le fluorure double est décomposé par le potassium, et le silicium reste isolé.

En reprenant par l'eau le produit de la réaction, le fluorure de potassium se dissout, et il reste en suspension du silicium dont une partie est combinée à du potassium.

Ce siliciure est décomposable par l'eau, donne naissance à un dégagement d'hydrogène, à de la potasse, et laisse un résidu insoluble de silicium pur.

Ce corps est pulvérulent, d'un brun jaune, sans éclat métallique. Il est infusible, fixe, plus dense que l'eau, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Le silicium chauffé dans l'oxigène s'unit à ce gaz, mais avec beaucoup de lenteur, parce qu'il se forme une certaine quantité d'acide silicique qui recouvre le silicium et l'empêche de s'oxider.

Le silicium chauffé avec de l'hydrate de potasse est oxidé rapidement ; l'eau de l'hydrate se décompose ; son oxigène se combine au silicium pour former de la silice qui s'unit à la potasse ; et l'hydrogène se dégage.

D'après M. Berzélius, le silicium jouirait de propriétés chimiques différentes, suivant qu'il a été chauffé ou qu'il ne l'a pas été : ainsi le silicium non chauffé brûlerait avec vivacité dans l'oxigène, tandis que le silicium qui a été porté préalablement à une température rouge serait complétement dépourvu de la propriété de s'enflammer, soit à l'air, soit dans l'oxigène.

Le silicium pourrait donc affecter deux états différents, que M. Berzélius nomme *allotropiques*.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Les anciens considéraient l'air atmosphérique comme un élément. La composition de l'air n'est connue que depuis les travaux de Lavoisier et de Schéele.

Brun et Jean Rey avaient constaté, un siècle et demi avant Lavoisier, que l'étain chauffé au contact de l'air augmentait de poids.

Bayen, l'un des contemporains de Lavoisier, remplaçait l'étain par le mercure et arrivait aux mêmes conclusions que Brun et Jean Rey.

L'augmentation de poids observée pendant la calcination des métaux n'indiquait pas si l'air était absorbé intégralement ou en partie.

Lavoisier reconnut le premier que l'air atmosphérique se composait de deux gaz, l'oxigène et l'azote, dont l'un seulement, l'oxigène, était absorbé par les métaux.

Nous allons décrire l'expérience mémorable qui conduisit Lavoisier à la découverte de la composition de l'air atmosphérique.

Lavoisier introduisit du mercure dans un matras à col très long, re-

courbé quatre fois sur lui-même, s'engageant sous une cloche graduée, placée sur une cuve à mercure (pl. 7, fig. 4).

La disposition de cet appareil lui permit de déterminer avec précision :

1° Le volume d'air sur lequel il opérait ;

2° Le volume du gaz absorbé pendant l'opération ;

3° Celui du résidu gazeux laissé par le mercure ;

Il chauffa le mercure jusqu'à l'ébullition pendant cinq jours consécutifs, et bien qu'il eût reconnu qu'après ces cinq jours le volume d'air contenu dans la cloche n'éprouvait plus de diminution, il continua encore l'expérience pendant plusieurs jours, après lesquels il laissa refroidir l'appareil, et constata que 100 volumes d'air avaient été réduits à 73 volumes.

Une substance rouge cristalline s'était formée à la surface du mercure ; cette substance était du peroxide de mercure.

Lavoisier s'assura que le gaz qui restait dans la cloche avait des propriétés entièrement opposées à celles de l'air atmosphérique ; qu'il était impropre à la combustion et à la respiration : ce gaz était l'azote.

Il introduisit ensuite dans une petite cornue le peroxide de mercure qui s'était formé à la surface du mercure, le chauffa jusqu'au rouge naissant, et vit qu'il se décomposait en mercure métallique et en un gaz qui était, comme il l'a dit, *plus propre que l'air atmosphérique à entretenir la combustion et la respiration des animaux*. Ce gaz était l'oxigène.

Lavoisier avait donc retiré de l'air atmosphérique deux gaz différents : l'un entretenant la combustion et la respiration, l'oxigène ; l'autre impropre à la combustion et à la respiration, l'azote.

Après avoir décomposé l'air atmosphérique par l'analyse, il voulut le reconstituer par la synthèse, en mélangeant les deux gaz qu'il en avait extraits

Il reconnut que l'azote qui restait dans la cloche graduée, mélangé à l'oxigène provenant de la calcination de l'oxide de mercure formé pendant l'opération, produisait un gaz identiquement pareil à l'air atmosphérique.

Tandis que Lavoisier exécutait ses expériences sur la composition de l'air, Schéele arrivait, de son côté, aux mêmes résultats.

Le chimiste suédois constatait que les sulfures alcalins absorbent un des éléments de l'air (l'oxigène), et laissent un résidu gazeux impropre à la respiration et à la combustion (l'azote).

Les travaux de Schéele ont frappé l'attention moins vivement que ceux de Lavoisier, parce qu'ils ont un moins haut degré d'évidence ; ce qui tient à ce que les sulfures ne peuvent pas, comme l'oxide de mercure, restituer l'oxigène qu'ils ont absorbé.

Nous remarquerons pourtant que les procédés de Lavoisier et de Schéele, si remarquables d'ailleurs, laissaient à désirer sous le rapport de la précision.

Ainsi, dans leurs analyses de l'air, ces deux chimistes trouvaient plus de 27 pour 100 d'oxigène, tandis qu'il n'en existe réellement que 21. Leurs procédés ont été perfectionnés dans ce siècle et amenés à une exactitude presque rigoureuse.

Nous examinerons successivement les diverses méthodes employées aujourd'hui pour apprécier les principes constituants de l'air atmosphérique.

La première méthode consiste à introduire dans un volume connu d'air atmosphérique des corps pouvant absorber l'oxigène, tels que le phosphore, l'hydrogène, les métaux, etc.

La diminution de volume éprouvée par l'air atmosphérique indique la proportion d'oxigène qu'il contient; le résidu gazeux donne l'azote.

La seconde méthode consiste à faire passer l'air sur un corps avide d'oxigène, qui le fixe et en donne la proportion par l'augmentation de poids qu'il éprouve; l'azote est ensuite déterminé, soit en le mesurant, soit au moyen de la balance.

Analyse de l'air par le phosphore.

On évalue très approximativement la quantité d'oxigène contenue dans l'air atmosphérique, à l'aide du phosphore qui absorbe l'oxigène et laisse l'azote.

On mesure d'abord une certaine quantité d'air dans un tube gradué dans lequel on introduit ensuite un bâton de phosphore (pl. 7, fig. 5).

La réaction se fait en général à la température de 15 à 20 degrés, et n'est accomplie qu'après quelques heures; ce que l'on reconnaît en mesurant le résidu gazeux à deux ou trois reprises différentes et en s'assurant qu'il ne change plus. La diminution de volume donne la proportion d'oxigène, et le résidu celle de l'azote.

On analyse quelquefois l'air atmosphérique en chauffant un volume connu d'air avec du phosphore dans une cloche courbe (pl. 7, fig. 7). On commence d'abord par mesurer exactement un volume d'air dans un tube gradué; on le fait passer dans une cloche courbe remplie d'eau; on introduit ensuite un petit fragment de phosphore dans la partie courbe de la cloche, et l'on chauffe le phosphore d'abord avec précaution pour le faire fondre, et ensuite plus fortement, de manière à déterminer dans l'intérieur de la cloche la production de vapeurs de phosphore qui viennent se condenser à la surface de l'eau; on laisse alors refroidir la cloche courbe, on fait passer le résidu gazeux dans un tube gradué, et la diminution de volume indique la quantité d'oxigène qui se trouvait dans l'air soumis à l'analyse.

L'analyse de l'air par le phosphore n'est pas toujours exacte, mais elle est d'une exécution facile et suffit pour les expériences approximatives.

Détermination de l'oxigène par le cuivre et l'acide sulfurique.

M. Gay-Lussac a proposé d'analyser l'air atmosphérique au moyen d'une lame de cuivre recouverte d'acide sulfurique étendu; le cuivre s'oxide sous l'influence de l'acide, absorbe l'oxigène et laisse l'azote. L'expérience se fait dans un tube gradué où l'on introduit la lame de cuivre supportée par un tube en verre (pl. 7, fig. 6).

Le plomb métallique, le protoxide de fer, comme l'a indiqué récemment M. Dupasquier, peuvent également servir à absorber l'oxigène de l'air.

Analyse de l'air par l'hydrogène.

On analyse aussi l'air atmosphérique, et on détermine exactement la quantité d'oxigène qu'il contient, en le faisant détoner avec un excès d'hydrogène.

Cette analyse est fondée sur les principes suivants : lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'oxigène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent pour former de l'eau, et il se fait une diminution de volume, *une absorption*, dont le tiers représente exactement la proportion d'oxigène contenue dans le mélange gazeux.

Pour faire l'analyse de l'air au moyen de l'hydrogène, on devra donc mesurer exactement, dans un tube gradué, un certain volume d'air atmosphérique, le mêler avec un excès d'hydrogène, faire passer dans le mélange une étincelle électrique, et déterminer la diminution de volume que le mélange a éprouvée après la détonation.

Ce genre d'analyse se fait ordinairement dans un instrument qui porte le nom d'*eudiomètre*.

Comme l'eudiomètre est employé fréquemment en chimie, non seulement pour analyser l'air, mais pour faire encore l'analyse d'un grand nombre de gaz, nous donnerons ici la description des principaux eudiomètres employés dans les laboratoires.

L'eudiomètre le plus simple et le plus usité est celui qui porte le nom d'eudiomètre à mercure (pl. 7, fig. 9).

Il se compose d'un tube en verre épais de six ou huit millimètres : une tige de fer, terminée aux deux bouts par un bouton, est solidement mastiquée à la partie supérieure du tube, et sert à transmettre l'électricité dans l'espace occupé par le gaz. Un fil de fer tourné en spirale, et terminé par une boule, se trouve dans l'intérieur du tube et sert à tirer l'étincelle.

Lorsqu'on veut se servir de cet eudiomètre, on retire de l'intérieur du tube le fil de fer en spirale, on emplit l'instrument de mercure en évitant la présence des bulles d'air adhérentes aux parois du tube, on y introduit le mélange gazeux, mesuré avec soin, et on fait monter ensuite dans l'eu-

diomètre le fil métallique, jusqu'à ce que la boule se trouve à quelques millimètres de la tige de fer, qui est à l'extrémité du tube de verre. Le mélange gazeux doit occuper à peu près le tiers du tube.

On ferme alors l'ouverture inférieure de l'eudiomètre avec un bouchon de fer à vis ou même avec le doigt, pour éviter que le gaz, qui se dilate au moment de la détonation, ne sorte de l'appareil, et l'on fait passer l'étincelle électrique au moyen d'une bouteille de Leyde ou du plateau de l'électrophore. Il se produit dans l'intérieur du tube une lumière très vive, et le mercure remonte pour remplir le vide, dès qu'on ouvre l'extrémité inférieure du tube.

Pour apprécier l'absorption produite, on fait passer le résidu gazeux dans un tube gradué, et l'on compare son volume à celui du mélange gazeux avant la détonation.

Quelques eudiomètres sont divisés en parties d'égales capacités, ce qui permet de mesurer les gaz dans l'instrument même avant et après la détonation et évite les transvasements de gaz; mais ces graduations sont rarement exactes, et ont en outre l'inconvénient de diminuer la résistance du tube.

L'appareil que nous venons de décrire ne peut servir dans les analyses que l'on se propose d'exécuter sur l'eau. Nous avons dit en effet que son ouverture inférieure était bouchée. Or, après la condensation de la vapeur d'eau, il se forme nécessairement un vide dans l'intérieur du tube, qui détermine le dégagement de l'air tenu en dissolution dans l'eau, augmente le résidu gazeux et induit en erreur sur son volume.

Pour analyser des gaz sur l'eau au moyen de l'appareil précédent, il est donc indispensable de laisser ouverte son extrémité inférieure et d'introduire alors dans le tube une quantité de gaz assez faible pour qu'au moment de la détonation elle ne puisse sortir du tube.

On doit à M. Gay-Lussac un eudiomètre dans lequel la perte de gaz et le dégagement de l'air de l'eau deviennent impossibles.

Cet instrument se compose d'un tube de verre portant à son extrémité inférieure une fermeture à soupape, qui permet à l'eau de rentrer dans l'intérieur du tube quand le vide s'y forme, et qui se ferme au moment de la détonation (pl. 7, fig. 8).

L'eudiomètre de M. Mitcherlich (pl. 7, fig. 10) se compose d'un tube de verre épais, long de 40 à 50 centimètres, fermé à l'une de ses extrémités et ouvert à l'autre. Sa capacité est divisée en parties égales. Près de son extrémité supérieure, on a placé deux trous disposés en face l'un de l'autre, dans lesquels deux fils de platine se trouvent solidement lutés, et à une distance telle qu'une étincelle puisse traverser facilement l'espace qui les sépare. L'extrémité de ces fils, qui se trouve en dehors de l'eudiomètre, est recourbée en crochet.

Non loin de l'ouverture inférieure du tube, on a percé deux trous qui

peuvent être hermétiquement bouchés par un bouchon à l'émeri destiné à fermer le tube au moment de la détonation.

Au moyen d'un des eudiomètres que nous venons de décrire, on peut déterminer facilement la composition de l'air.

Nous supposerons, en effet, que l'on ait introduit dans l'eudiomètre 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène; on y fait passer une étincelle électrique, et il se produit une absorption de 63 volumes dont le le tiers est 21.

L'air soumis à l'analyse contient donc 21 d'oxigène.

Après la détonation, il est resté dans l'eudiomètre 137 volumes d'un mélange gazeux; on y fait passer un excès d'oxigène, et on le fait détoner de nouveau: l'absorption est de 87 volumes; et si on introduit dans le résidu un bâton de phosphore qui absorbe tout l'oxigène, il reste 79 parties d'azote.

L'air soumis à l'expérience était donc formé de 21 d'oxigène et de 79 d'azote. Nous négligeons ici l'acide carbonique et les vapeurs d'eau qui sont contenues dans l'air en faible proportion.

L'analyse de l'air au moyen de l'eudiomètre donne des résultats d'une exactitude parfaite, lorsqu'on a le soin de préparer l'hydrogène au moment même où l'expérience doit être faite; si en effet l'hydrogène était conservé pendant quelque temps dans une éprouvette placée sur le mercure, il s'introduirait dans l'éprouvette une certaine quantité d'air qui rendrait l'analyse inexacte.

MM. Gay-Lussac et de Humboldt ont fait remarquer dans leur beau travail sur l'eudiométrie que l'étincelle électrique ne détermine pas la combinaison de l'hydrogène avec l'oxigène dans tous les cas; et que si la quantité d'oxigène est considérable par rapport à la proportion d'hydrogène qu'il s'agit de brûler, il reste toujours une portion d'hydrogène qui échappe à la combustion. Il peut même arriver que le mélange ne détone pas.

Ce fait ressort clairement du tableau suivant:

Hydrogène employé.	Oxigène employé.	Absorption.	Hydrogène brûlé.	Hydrog. non brûlé.
100 volumes.	200	146	97,4	2,6
100	300	146	97,4	2,6
100	600	146	97,4	2,6
100	900	146	97,4	2,6
100	950	68	45,4	54,6
100	1000	55	36,5	63,5
100	1200	24	16,0	84,0
100	1400	14	9,3	90,7
100	1600	0	0,0	100,0

Certains gaz s'opposent à la combinaison de l'hydrogène avec l'oxi-

gène. Quelques centièmes de gaz fluoborique, de gaz acide chlorhydrique, etc., empêchent la combustion d'un mélange explosif.

On a reconnu aussi que lorsque la pression diminue et n'est que $\frac{1}{15}$ de celle de l'atmosphère, l'étincelle électrique n'opère plus la combustion d'un mélange détonant.

On remplace quelquefois l'étincelle électrique dans les expériences eudiométriques par de la mousse de platine, qui détermine la combinaison de l'hydrogène avec l'oxigène. Dans ce cas, on rend l'action de la mousse de platine moins rapide en la mélangeant avec une certaine quantité d'argile. On forme ainsi de petites boules que l'on fixe à l'extrémité de tiges en fer, et qui peuvent servir indéfiniment, si on a le soin de les calciner légèrement avant chaque opération. Ces boules ont l'avantage de déterminer la combinaison d'oxigène et d'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau, quel que soit l'excès de l'un des gaz.

L'emploi du platine est d'ailleurs assez restreint dans les analyses des mélanges gazeux, parce que la présence d'un gaz étranger détruit presque toujours l'action du platine divisé sur les mélanges d'oxigène et d'hydrogène.

Nous avons maintenant à faire connaître les différents modes d'analyse de l'air atmosphérique, que l'on doit à MM. Brunner, Dumas et Boussingault.

Procédé de M. Brunner.

M. Brunner dose l'oxigène contenu dans l'air au moyen du phosphore introduit dans un tube, qui absorbe l'oxigène et se transforme en acide phosphoreux et acide phosphorique.

Le tube contenant le phosphore est pesé avant et après l'expérience; la différence de poids donne la proportion d'oxigène absorbée par le tube.

Ce procédé diffère des précédents en ce que l'oxigène est apprécié au moyen de la balance, ce qui évite les erreurs qu'entraîne souvent la mesure des volumes.

L'appareil de M. Brunner se compose (pl. 7, fig. 17) : d'un tube AB, destiné à condenser l'eau et l'acide carbonique contenus dans l'air atmosphérique. Ce tube absorbant est rempli de chaux éteinte et d'amiante humectée d'acide sulfurique, et communique avec un autre tube CD, que l'on peut appeler eudiométrique, et qui est destiné à absorber l'oxigène.

E représente un flacon à écoulement, servant d'aspirateur, qui est rempli d'huile.

Le tube eudiométrique CD se compose de trois parties distinctes.

De C en F se trouve un morceau de phosphore d'un gramme environ; la partie du tube FG est remplie de coton cardé.

L'appareil étant disposé comme le représente la figure, on ouvre le robinet H de l'aspirateur et l'on fait écouler environ une centaine de grammes d'huile. On chauffe au même moment le phosphore placé de C

en F : ce corps brûle bientôt. Un mélange de phosphore et d'acide phosphoreux se condense dans la partie du tube FG remplie de coton.

Cette opération préliminaire a pour but de diviser le phosphore et de former de l'acide phosphoreux qui peut absorber facilement l'oxigène en raison de sa grande affinité pour ce gaz. On procède ensuite à l'expérience définitive.

Le tube eudiométrique CD est pesé avec soin; on chauffe légèrement le phosphore pour le faire entrer en fusion, et l'on ouvre le robinet de l'aspirateur.

L'huile doit tomber lentement; on en fait couler dans une heure moins de deux litres. On reçoit l'huile dans un vase gradué, et son volume, mesuré avec soin, fait connaître celui de l'azote.

La densité de l'oxigène, qui est exactement connue, sert à établir, par le calcul, le volume de ce gaz correspondant à l'augmentation de poids du tube eudiométrique, et l'on compare ce volume à celui de l'azote.

La densité de l'azote étant également connue, on peut transformer avec facilité son volume en poids.

Procédé de MM. Dumas et Boussingault.

MM. Dumas et Boussingault ont exclu toute appréciation de volume dans l'analyse de l'air atmosphérique, en déterminant directement par la balance l'oxigène et l'azote de l'air (pl. 8, fig. 1).

L'appareil employé par ces deux chimistes consiste en un ballon vide d'air, communiquant avec un tube plein de cuivre métallique réduit par l'hydrogène, dont le poids a été exactement fixé, et garni de robinets destinés à faire le vide dans l'intérieur du tube.

Le cuivre étant chauffé au rouge, on ouvre le robinet par lequel arrive l'air, qui se dépouille de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau en traversant une série de tubes contenant de l'acide sulfurique divisé par la pierre ponce et de la potasse en dissolution concentrée ou en fragments.

L'air se précipite dans le tube et cède aussitôt son oxigène au métal. Au bout de quelques minutes, on ouvre le second robinet, ainsi que celui du ballon, et l'azote passe dans le ballon vide.

Les robinets demeurent ouverts, et à mesure que l'air afflue dans le tube, il y abandonne son oxigène; le gaz qui pénètre dans le ballon est donc de l'azote pur.

Quand le ballon est presque entièrement rempli d'azote, on ferme les robinets. On pèse séparément le ballon et le tube pleins d'azote, on y fait le vide; puis on pèse de nouveau.

La différence de ces pesées donne le poids du gaz azote.

L'oxigène est représenté par l'excès de poids acquis pendant l'expérience par le tube contenant le cuivre.

A représente un ballon de 10 à 15 litres de capacité, dans lequel on a fait le vide et dont on détermine le poids avec précision.

Ce ballon communique avec le tube eudiométrique BC en verre réfractaire, rempli de cuivre métallique; ce tube porte deux robinets R, R', servant à faire le vide dans l'intérieur; le poids du tube doit être déterminé très exactement.

L'air qui arrive dans le tube, et qui s'y trouve appelé par le ballon A servant d'aspirateur, passe d'abord dans un appareil à boules de Liebig D, qui contient une dissolution concentrée de potasse; les deux tubes en *u*, E, F, sont remplis de pierre ponce humectée d'une dissolution de potasse; les deux autres tubes G, H, sont pleins de potasse en morceaux.

Ces cinq premiers appareils absorbent l'acide carbonique de l'air.

Le tube de Liebig I contient de l'acide sulfurique récemment bouilli; les tubes J, K, sont pleins de pierre ponce humectée d'acide sulfurique; ces derniers tubes absorbent complétement l'eau.

La pierre ponce, humectée d'acide sulfurique, doit avoir été préalablement calcinée avec cet acide, sans quoi elle pourrait dégager, sous l'influence de l'acide sulfurique, des vapeurs d'acide chlorhydrique qui rendraient l'analyse inexacte.

Dosage de l'eau contenue dans l'air.

L'air atmosphérique contient toujours une certaine quantité de vapeur aqueuse. Pour reconnaître la présence de la vapeur d'eau, il suffit de laisser pendant quelque temps dans l'air un flacon rempli de glace; on le voit bientôt se recouvrir extérieurement d'une couche d'humidité qui provient de la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.

Des corps avides d'eau, tels que le chlorure de calcium, la potasse, etc., servent aussi à constater la présence de l'humidité atmosphérique.

Ces corps, abandonnés à l'air, augmentent de poids en absorbant une certaine quantité d'eau qui les fait tomber en déliquescence.

Pour déterminer avec exactitude la proportion d'eau contenue dans l'air, on fait passer lentement un volume connu d'air, par exemple 20 ou 30 litres, au moyen d'un appareil à écoulement, dans un tube rempli de filaments d'amiante imprégnés d'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique retient seulement l'humidité de l'air, et n'absorbe ni l'oxigène, ni l'azote, ni l'acide carbonique.

Le tube a été pesé exactement avant l'expérience; il est pesé après: son augmentation de poids fait connaître la proportion d'humidité contenue dans l'air, dont le volume est indiqué exactement par la proportion d'eau qui s'est écoulée.

Détermination de l'acide carbonique contenu dans l'air.

L'air contient de l'acide carbonique dont on peut constater la présence en abandonnant pendant quelque temps à l'air de l'eau de chaux. L'acide carbonique de l'air, se combinant à la chaux, produit à la surface de l'eau une couche blanche et cristalline de carbonate de chaux insoluble dans l'eau.

M. Thenard a le premier employé, en 1812, une méthode propre à déterminer avec exactitude la proportion du gaz acide carbonique contenu dans l'air.

Cette méthode consiste à faire le vide dans un ballon de verre d'une grande capacité, et à y recevoir de l'air dont on absorbe ensuite l'acide carbonique par l'eau de barite (pl. 7, fig. 15). Le poids du carbonate de barite donne celui de l'acide carbonique.

Si l'on suppose un ballon de 10 litres dans lequel on a fait dix fois le vide, et que l'on a rempli d'air à dix reprises différentes, on aura en définitive opéré sur 100 litres d'air, qui contiendront une quantité d'acide carbonique facile à déterminer.

Il résulte des expériences de M. Thenard que l'air ne contient environ que $\frac{4}{1000}$ d'acide carbonique.

Théodore de Saussure, M. Brunner et M. Boussingault, ont confirmé les résultats de M. Thenard.

On doit à MM. Brunner et Boussingault une méthode très simple pour le dosage de l'acide carbonique, qui consiste à faire passer, à l'aide de l'aspiration produite par l'écoulement d'un liquide, un volume déterminé d'air sur des tubes absorbants. Les premiers tubes contiennent de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique qui absorbent l'eau; les derniers tubes contiennent une dissolution concentrée de potasse et des fragments de potasse caustique qui absorbent l'acide carbonique.

Existence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air.

Théodore de Saussure a montré le premier qu'il existe dans l'air une substance carbonée qui n'est pas l'acide carbonique. Il a introduit dans un eudiomètre de l'air dépouillé d'acide carbonique, ne troublant plus l'eau de chaux, et l'a mélangé à l'hydrogène et soumis à l'influence de l'étincelle électrique.

Le gaz, après l'action de l'étincelle, précipitait l'eau de chaux et contenait une proportion sensible d'acide carbonique, qui ne pouvait provenir que de la combustion d'un corps carburé.

Ces expériences ont été confirmées par M. Boussingault, qui a trouvé qu'indépendamment d'un corps carburé, l'air contenait un corps hydrogéné.

M. Boussingault constata qu'il se produisait de l'eau et de l'acide carbonique, en faisant passer sur de l'oxide de cuivre chauffé au rouge, de l'air atmosphérique complétement privé d'eau et d'acide carbonique.

Plusieurs chimistes pensent que ce principe hydrogéné et carboné est peut-être du gaz des marais (CH^2), dont il se dégage dans l'air des quantités considérables.

On peut admettre aussi qu'une partie de l'eau et de l'acide carbonique formés dans les expériences précédentes, est due à la combustion des corps solides dont on constate facilement la présence dans l'air, et qui ne sont retenus qu'incomplétement par les tubes absorbants.

L'air atmosphérique est vicié dans certains cas par des substances de nature inconnue, qui donnent de l'odeur aux brouillards et occasionnent souvent des fièvres et des maladies contagieuses.

L'insalubrité de l'air dans les marais Pontins, les rizières de la Toscane, et dans tous les pays marécageux, ne peut laisser de doute sur l'existence des corps étrangers qui vicient l'air atmosphérique.

Ces substances délétères se développent pendant la putréfaction des matières animales, et paraissent être solubles dans l'eau.

MM. Thenard et Dupuytren ont démontré que l'eau distillée très pure exhalait rapidement une odeur désagréable, et devenait trouble lorsqu'on la conservait dans un amphithéâtre de dissection.

M. Th. de Saussure, M. Boussingault et plusieurs autres chimistes ont cherché à déterminer la nature des *miasmes* contenus dans l'air; mais jusqu'ici leurs recherches sont restées sans résultats. Elles ont fait connaître seulement que les miasmes, étant de nature organique, peuvent être détruits par le chlore.

On constate facilement dans l'air la présence des matières organiques qui en altèrent la pureté, en abandonnant dans cet air un vase contenant de la glace; l'eau qui se dépose à la surface du verre refroidi tient alors en dissolution des substances qui se putréfient très facilement.

Composition de l'air.

En appliquant à l'analyse de l'air les différentes méthodes que nous venons d'exposer, on trouve que l'air contient en volume :

	20,80 volumes	d'oxigène;
	79,20 —	d'azote;
Et en poids :		
	23,01 parties	d'oxigène;
	76,99 —	d'azote.

Ces nombres résultent des expériences faites par MM. Gay-Lussac, Brunner, Dumas et Boussingault, qui ont entre elles une entière concordance.

Dans les circonstances ordinaires, l'air contient 5 à 6 dix millièmes d'acide carbonique, et 6 à 9 millièmes de vapeur d'eau.

Les analyses d'air pris à de grandes hauteurs par M. Gay-Lussac, celles qui ont été exécutées récemment à Paris par MM. Dumas et Boussingault, et répétées à Berne, à Genève, à Bruxelles, à Copenhague, paraissent établir l'uniformité de constitution chimique de l'atmosphère, quant à la proportion d'oxigène et d'azote qu'elle contient.

Cependant M. Lewy a constaté récemment que l'air recueilli sur la mer du Nord contenait en poids 22,6 pour 100 d'oxigène, tandis que l'air de la terre en contient 23 pour 100.

M. Lewy attribue cette différence à ce que l'oxigène est plus soluble dans l'eau que l'azote, et que les animaux qui peuplent les mers ont besoin d'oxigène pour leur respiration. A mesure que ces animaux s'emparent de l'oxigène dissous, la surface de la mer qui est en contact avec l'atmosphère lui enlève une nouvelle quantité d'oxigène.

La vapeur d'eau contenue dans l'air est sujette à de grandes variations. Sa proportion dépend en général de la température de l'air, et des masses d'eau qui s'évaporent dans certaines localités.

Les quantités d'acide carbonique qui se trouvent dans l'air ne sont pas constantes. On doit à M. Th. de Saussure des observations intéressantes sur les causes qui peuvent en faire varier les proportions.

D'après M. Th. de Saussure, une pluie diminue les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air. En traversant l'atmosphère, l'eau se charge d'acide carbonique et l'entraîne avec elle dans le sol; ce gaz se dégage ensuite à mesure que la terre se dessèche.

Un hiver froid, accompagné de gelées qui dessèchent la terre, augmente la quantité d'acide carbonique de l'air; le dégel la diminue.

Au-dessus des grands lacs, la proportion d'acide carbonique est moindre qu'à la surface de la terre. La différence est de 0,5 sur 10,000 parties d'air. La quantité d'acide carbonique augmente dans les lieux habités.

Sur les montagnes très élevées, la proportion d'acide carbonique est plus considérable que dans les plaines, et ne paraît pas varier pendant le jour et la nuit.

Dans les plaines, elle éprouve des variations notables; la proportion d'acide carbonique est plus forte la nuit que le jour de 0,34 sur 10,000 parties d'air. Ces changements, qui ont lieu ordinairement dans les premières heures après le lever du soleil, proviennent de la décomposition qu'éprouve l'acide carbonique sous l'influence des parties vertes des plantes.

MM. Boussingault et Lewy ont confirmé ces résultats, et se sont assurés que l'air d'une ville contenait un peu plus d'acide carbonique que l'air

L'air atmosphérique est-il une combinaison ou un mélange ?

Lorsqu'on s'est assuré par l'analyse que l'oxigène et l'azote sont contenus dans l'air dans des proportions presque invariables, il reste à reconnaître si ces deux gaz existent dans l'air atmosphérique à l'état de combinaison ou de simple mélange.

Supposons que l'air soit une combinaison d'oxigène et d'azote : d'après les analyses dont nous avons donné les résultats, cette combinaison serait formée de 20,8 d'oxigène et de 79,2 d'azote ; l'air atmosphérique serait donc représenté par des quantités fractionnaires d'oxigène et d'azote.

On sait d'après la loi de M. Gay-Lussac que les gaz se combinent toujours en rapports très simples. L'air atmosphérique, considéré comme une combinaison, ferait donc une exception à la loi des rapports simples que l'on observe dans toutes les combinaisons chimiques.

De plus, on sait que l'on peut faire artificiellement de l'air atmosphérique en mélangeant l'oxigène et l'azote, dans la proportion de 20,8 d'oxigène et de 79,2 d'azote. On devrait donc observer, au moment du mélange des deux gaz, quelques uns des phénomènes qui accompagnent les combinaisons, tels qu'un dégagement de chaleur ou d'électricité, ou bien une variation dans le volume des gaz. Mais les appareils les plus délicats ne constatent aucune émission de chaleur ou d'électricité, aucune contraction, quand on mêle l'oxigène et l'azote dans les proportions qui produisent l'air atmosphérique.

Lorsqu'on met l'air en contact avec l'eau, l'oxigène et l'azote se dissolvent dans des proportions qui se trouvent en rapport avec la solubilité respective de ces deux gaz dans l'eau. Ainsi, l'oxigène étant plus soluble que l'azote, l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxigène que l'air atmosphérique ordinaire.

Enfin, d'après les observations de Dulong, l'air atmosphérique possède un pouvoir réfringent qui est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'azote et de l'oxigène qui constituent l'air ; et l'on sait que le pouvoir réfringent des gaz composés est toujours plus grand ou plus petit que celui qui appartient à leurs éléments.

En s'appuyant sur la loi de combinaison des gaz, sur l'absence des phénomènes qui accompagnent ordinairement les combinaisons lorsqu'on forme artificiellement de l'air atmosphérique, sur la composition de l'air tenu en dissolution dans l'eau, sur le pouvoir réfringent de l'air qui est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'oxigène et de l'azote, on doit conclure que l'air atmosphérique est, non pas une combinaison, mais un simple mélange d'oxigène et d'azote.

Plusieurs causes tendent constamment à faire varier la composition de l'air et à diminuer la proportion d'oxigène en le transformant en acide carbonique ; ce sont la combustion, la respiration des animaux, la décomposition spontanée des matières organiques, etc.

» d'expérience que la proportion d'acide carbonique, dans les lieux ha-
» bités et fermés, presque toujours appréciable, croît avec le degré d'in-
» salubrité, et peut en fournir pour ainsi dire la mesure. Plus la dose
» d'acide carbonique s'élève, plus la nécessité du renouvellement de l'air
» doit être considérée comme prochaine. Lorsque cette proportion atteint
» 1 pour 100 par les effets de la respiration, le séjour des hommes dans
» une pareille atmosphère ne saurait se prolonger sans exciter bientôt
» une sensation de malaise prononcée; la ventilation devient indispen-
» sable si l'on veut que la respiration retrouve ses conditions normales;
» toutes choses étant égales d'ailleurs, il ne semble pas douteux que la
» seule présence de l'acide carbonique à cette dose dans des lieux fermés
» puisse exercer une influence sensible sur l'organisme, surtout si cette
» action se prolonge pendant quelque temps.

» 2° Les expériences de ventilation faites sous la direction de M. Péclet
» et indépendantes de toute idée théorique préconçue, assignent le nombre
» de 6 mèt. cub. à 10 mèt. cub. pour la ration d'air à fournir à un homme
» par heure, si l'on veut maintenir sa respiration dans les conditions
» accoutumées (1). C'est là le résultat de nombreux tâtonnements, les
» assistants de l'enceinte ventilée étant eux-mêmes établis juges du
» manque ou de l'excès d'air sous l'influence de dosages variables.

» L'analyse nous apprend qu'avec un système de ventilation basé sur
» une ration d'air de 10 à 20 mètres cubes par heure et par homme, l'air
» écoulé de l'enceinte peut encore présenter des proportions d'acide car-
» bonique comprises entre 2 et 4 millièmes (2). Tel est le cas de la
» Chambre des députés.

» 3° La pureté de l'air dans une enceinte ventilée peut ne pas dépendre
» uniquement de la quantité qui afflue dans un temps donné; le mode
» d'accès et de sortie de l'air, par conséquent sa distribution, doit avoir
» une influence sur son état chimique; le système de ventilation conçu
» sur les bases les plus larges, et qui opérerait la purification la plus com-
» plète, est celui où l'air expiré serait entraîné par un mouvement ascen-
» sionnel qui lui interdirait tout retour vers la zone de respiration. Tel
» paraît être le principe qui a guidé les constructeurs anglais dans les
» dispositions propres à assurer une ventilation efficace à la Chambre des

(1) Cette quantité de 6 mèt. cub. est précisément le volume d'air nécessaire pour maintenir à l'état de vapeur la totalité de l'eau produite par la transpiration pulmonaire et cutanée.

(2) Souvent il est impossible d'évaluer le renouvellement de l'air dans une enceinte à l'aide de mesures anémométriques, lorsque cette enceinte est dépourvue de cheminées et de canaux d'appel. Dans ces cas, l'auteur a effectué cette détermination en comparant la proportion d'acide carbonique fournie par l'analyse à celle qui aurait dû s'accumuler dans l'enceinte, d'après les effets connus de la respiration et dans l'hypothèse d'une clôture absolue.

» communes de la Grande-Bretagne ; les orifices d'accès et de sortie de » l'air ont été bien plus multipliés qu'ils ne le sont dans nos salles » ventilées.

» 4° Comme on cherche, en général, à prendre à la température la » moins élevée possible l'air destiné à la ventilation, on aurait intérêt, » sous ce point de vue, à l'aller chercher dans des caveaux situés au- » dessous du niveau du sol. Lorsqu'il s'est agi de discuter les moyens » propres à assurer la ventilation de la Chambre des pairs, M. Talabot » avait même songé à amener l'air des carrières souterraines qui règnent » sous le quartier Saint-Jacques. Si cet ingénieur avait réalisé ce projet, » on conçoit qu'il eût été très important de s'assurer de la nature de l'air » provenant d'une source semblable, et qui aurait pu déjà contenir trop » d'acide carbonique.

» Je laisse à qui de droit le soin d'apprécier les perfectionnements dont » les procédés de ventilation pourraient encore être susceptibles, et je me » borne à signaler le parti qu'on pourra tirer, ce me semble, du dosage » de l'acide carbonique pour apprécier, à un instant et dans une position » donnés, l'état chimique de l'air ; on aura ainsi une sorte de réactif » pouvant fournir des indications de mesures utiles pour une ventilation » bien entendue.

» 5° Les nombres admis par M. Péclet offrent un certain accord avec » ceux qui résulteraient du calcul, en supposant qu'on veuille éviter que » la proportion d'acide carbonique due à la respiration arrive à consti- » tuer une atmosphère contenant au-delà du double de la proportion » existant dans l'air normal. En effet, nous trouvons par le calcul, d'a- » près les données de M. Dumas, 3 mètres cubes d'air amenés à 4 mil- » lièmes d'acide carbonique, ou 6 mètres cubes à 2 millièmes par homme » et par heure. Mais la proportion d'acide carbonique n'est pas toujours » réduite à ce chiffre en apparence dans la pratique. A la Chambre des » députés, par exemple, la proportion d'acide carbonique dans l'air qui » s'écoule par les cheminée d'appel, est double ou triple de celle qu'in- » diquerait le calcul en supposant l'air parfaitement pur à son accès et » ne passant qu'une fois par les poumons. Le résultat peut tenir à une » inégale distribution de l'air frais dans l'enceinte et à des retours des gaz » expirés vers la zone de respiration d'où ils émanent ; nous avons vu en » outre que la quantité d'air frais qui arrive par les caveaux est bien » moindre que celle qui s'écoule par la cheminée ; les appels accidentels » qui s'établissent par toutes les ouvertures et jointures ont pu fournir de » l'air que l'on aurait considéré à tort comme doué de la même pureté » que l'air frais amené par les orifices de ventilation. La proportion d'a- » cide carbonique a été trouvée de 25 dix-millièmes, la ventilation étant » de 18 mètres cubes par personne et par heure. On pourra donc s'attendre » à rencontrer jusqu'à 5 millièmes d'acide carbonique lorsque la ventila-

» tion sera à son minimum. Concluons donc que la dose de 5 millièmes » d'acide carbonique, accumulée dans une enceinte par l'effet de la res- » piration, est une limite qu'il ne faut pas laisser franchir. Pendant » l'été, la température étant de 20° centigrades dans la salle, il n'est » pas rare que l'assistance trouve la ventilation de 16 à 18 mètres cubes » insuffisante.

» 6° Lorsqu'il s'agit d'enceintes habitées et dépourvues d'appareils de » ventilation ou de cheminées, l'expérience prouve qu'il ne faut pas » compter sur un renouvellement très efficace de l'air à la faveur des » jointures des portes et des fenêtres; le plus souvent ces effets n'arrivent » pas à réduire l'altération à la moitié de ce qu'elle serait dans une ca- » pacité rigoureusement fermée, toutes choses égales d'ailleurs. Lorsque » l'enceinte fermée ne devra pas être ventilée, il conviendra donc d'en » déterminer la capacité sur les mêmes bases que précédemment. Ainsi, » par exemple, un dortoir renfermant cinquante habitants, et restant » fermé pendant huit heures, devrait avoir $6 \times 8 \times 50 = 2400$ mètres » cubes, soit environ 50 mètres cubes par individu pour la nuit. Au bout » de ce temps, la ventilation deviendrait nécessaire.

» 7° Il suffira d'un coup d'œil jeté sur le tableau suivant pour recon- » naître que plusieurs salles d'hôpitaux offrent une capacité qui est loin » d'être en rapport avec leur population. Dans un dortoir mansardé, à la » Salpêtrière, la ration d'air n'est que de $1^{m.c.},5$ par individu et par heure; » je pourrais citer un dortoir dans une prison où ce chiffre s'abaisse » à $0^{m.c.},7$. Telles sont aussi les circonstances où se trouve placé l'am- » phithéâtre de la Sorbonne.

» En présence des résultats énoncés, la nécessité de l'établissement » d'appareils de ventilation paraîtra démontrée dans un intérêt de salu- » brité toutes les fois que les circonstances s'opposeront à des construc- » tions publiques plus vastes destinées à contenir une population nom- » breuse. Il est ardemment à désirer que l'application des moyens » d'assainissement proposés par M. Péclet se propage de plus en plus. » Au point de vue de l'hygiène des hôpitaux, le renouvellement continu » de l'air vicié par des causes si nombreuses n'offrirait-il pas des avan- » tages marqués sur la ventilation périodique déterminée par l'ouverture » forcée des fenêtres, quelle que soit la rigueur de la température » extérieure?

» Les conditions de séjour des ouvriers dans un grand nombre d'ate- » liers et de fabriques fourniraient aussi bien des sujets de remarques » pénibles. Ne faut-il pas former des vœux pour que la sollicitude de » l'administration, appelée sur ce point, arrive à rendre obligatoires des » mesure d'assainissement, faciles le plus souvent à réaliser, et qu'elle » puisse exercer une surveillance active sur l'exécution de ces mesures? » Que de tristes exemples de dégénérescence physique et morale ne

La flamme d'un corps simple en combustion est homogène dans toutes ses parties; il n'en est pas de même de celle d'un corps composé. Nous prendrons pour exemple la flamme d'une bougie.

Cette flamme présente quatre parties distinctes (pl. 7, fig. 12) :

1° La base, d'un bleu foncé, qui est formée par la vapeur combustible dont la température n'est pas assez élevée pour brûler avec facilité;

2° Un cône intérieur obscur, formé de vapeur combustible très chauffée, mais qui ne brûle pas, faute d'oxigène;

3° Une enveloppe conique très éclatante : dans cette partie de la flamme, il se fait une combustion avec un dépôt de charbon qui rend la flamme éclatante;

4° Une enveloppe conique très peu lumineuse qui circonscrit la flamme : la combustion est complète dans cette partie de la flamme, et la température qui s'y développe est très élevée.

Les diverses parties d'une même flamme ont des propriétés chimiques différentes, sur lesquelles est basée l'*analyse au chalumeau*.

On appelle *chalumeau* un instrument à l'aide duquel on exécute rapidement, et sur la plus petite quantité de matière, une analyse qualitative qui ne pourrait être faite que très lentement par voie humide.

Le chalumeau a été employé pour la première fois par le chimiste suédois Swab; plus tard, Bergmann, Gahn et Berzélius en ont perfectionné l'emploi.

Cet instrument se compose d'un tube conique AB, de 25 centimètres de longueur, en tôle vernie, et muni ordinairement d'une embouchure en ivoire (pl. 7, fig. 13). Ce tube s'adapte par frottement à un réservoir C en étain; à ce réservoir s'ajuste un petit tube D terminé par un bec en platine percé d'un diamètre très fin. Le jet pointu que l'on forme en soufflant sur la flamme avec le chalumeau est appelé *dard* (pl. 7, fig. 14). On expose à ce dard, dont la température est très élevée, les substances à examiner, soit seules, soit mélangées à des flux.

On emploie pour combustibles dans les essais au chalumeau des chandelles, des bougies, des lampes à esprit de vin et des lampes à huile. On préfère les lampes à huile, qui donnent une chaleur très forte et très régulière.

La substance que l'on soumet à l'action du chalumeau doit être placée sur *un support* qui est, soit un charbon dans lequel on a pratiqué une petite cavité, soit un fil de platine recourbé par un bout en forme de crochet. On humecte avec la langue ce crochet que l'on enfonce dans le flux, qui s'y attache; on fond le flux de manière à former une goutte qui se fixe dans la courbure. On humecte ensuite le corps à essayer pour le faire adhérer au fondant solidifié, et l'on chauffe le mélange en l'exposant dans le dard.

» espérer de réussir, et de plus à la condition de mettre en circulation des » masses d'air aussi considérables que celles que comptent atteindre » MM. Dumas et Boussingault dans leurs nouvelles analyses de l'air.

» 10° Les analyses d'atmosphères artificielles tendent à établir que la » dose d'acide carbonique pur qu'un homme pourrait supporter sans » succomber immédiatement est assez considérable, à en juger par les » effets observés sur les animaux; la vie d'un chien peut se prolonger » quelques instants dans une atmosphère contenant 30 pour 100 d'acide » carbonique et 70 pour 100 d'air ordinaire, le gaz renfermant par con- » séquent encore 16 pour 100 d'oxigène.

» 11° La résistance à l'asphyxie, sous l'influence de cette cause, est » d'autant moindre que la température propre de l'animal est plus » élevée.

» 12° Dans une atmosphère contenant 5 à 6 pour 100 d'acide carbo- » nique produit par les effets de la respiration ou de la combustion, la » flamme d'une bougie s'éteint; la vie peut continuer, mais la respira- » tion est pénible et les animaux à sang chaud sont déjà en proie à un » malaise profond.

» On a eu plusieurs fois l'occasion de reconnaître dans les mines que » des ouvriers ont pu vivre dans une atmosphère où la combustion ne » pouvait se soutenir; mais le danger grave de séjourner dans un sem- » blable milieu est attesté par trop d'accidents pour qu'il soit nécessaire » d'insister sur ce point (1).

» 13° On sera donc fondé à regarder comme nuisible une atmosphère » où l'acide carbonique figurerait dans les mêmes proportions que dans » l'air expiré par nos poumons; l'expérience apprend même qu'au-dessous » de cette limite la respiration n'a plus lieu d'une manière normale : on » peut s'en rendre compte en remarquant que la proportion d'acide car- » bonique augmente de plus en plus à mesure que l'air inspiré est trans- » porté dans le torrent de la circulation, en sorte que, dans les moments » qui précèdent son expulsion, nos organes peuvent se trouver soumis » au contact d'un gaz notablement plus chargé d'acide carbonique que » l'air expiré dans les circonstances ordinaires. L'expérience et le rai- » sonnement s'accordent donc pour prouver que nos organes peuvent » être influencés par une proportion d'acide carbonique inférieure à un » centième.

» 14° Aucune expérience décisive n'existait encore relativement au

(1) Ce cas se présente, soit que la proportion de 4 p. 100 d'oxigène disparu ait été remplacée par de l'acide carbonique ou de l'azote.

Ainsi, dans certains milieux, tels que des galeries de mine, où l'oxigène est absorbé par des sulfures métalliques en décomposition, l'air devient impropre à la combustion quand il a perdu 4 p. 100 d'oxigène, et immédiatement asphyxiable quand la proportion d'oxigène descend à 15 p. 100.

» degré d'altération de l'air rendu asphyxiable par la combustion du » charbon; j'ai été étonné de voir une atmosphère, amenée ainsi à 3 ou » 4 pour 100 d'acide carbonique, devenir subitement mortelle pour un » chien de forte taille, tandis que, pour produire le même effet, il n'eût » pas fallu moins de 30 ou 40 pour 100 d'acide carbonique pur. J'ai fait » voir que l'effet était indépendant de la température; la mort précède » l'extinction de la bougie.

» Un kilogramme de braise et à plus forte raison de charbon en com- » bustion libre peut rendre asphyxiable l'air d'une pièce fermée de 25 mè- » tres cubes de capacité. Ces résultats ajoutent une nouvelle force aux » considérations déjà présentées depuis longtemps par plusieurs savants » sur les dangers de certains modes de chauffage, ainsi qu'aux observa- » tions plus récentes de M. Gay-Lussac sur un nouveau procédé de chauf- » fage importé d'Angleterre, et dont les effets étaient de verser dans l'en- » ceinte échauffée les produits de la combustion du charbon. Non seule- » ment l'atmosphère peut devenir irrespirable par la formation de l'acide » carbonique et la disparition de l'oxigène, ce qui pourrait faire croire à » l'innocuité de faibles proportions brûlées; mais, de plus, l'air peut ac- » quérir rapidement des propriétés délétères au plus haut degré. Nous » avons fait voir que l'énergie toxique d'une atmosphère asphyxiable » sous ces influences doit être attribuée particulièrement à la présence » de l'oxide de carbone signalée par l'analyse, puisque, répandu seul dans » l'air à la dose de 1 pour 100, il constitue une atmosphère presque im- » médiatement mortelle pour les animaux à sang chaud; les proportions » d'acide carbonique et le défaut d'oxigène observés ne produiraient pas » à beaucoup près des effets aussi violents. Il faut donc se hâter de si- » gnaler les dangers qui peuvent résulter de la présence accidentelle de » l'oxide de carbone dans l'air, dangers sur lesquels on n'était pas encore, » que je sache, suffisamment éclairé, surtout sous l'influence d'aussi » faibles doses. On concevra très bien qu'avec une même quantité de » carbone réel, brûlé dans un appartement, on pourra observer des effets » très variables suivant le degré de combustibilité du charbon employé, » et suivant les proportions relatives d'air et de combustible en contact » dans un temps donné. »

Le tableau suivant présente le résumé des expériences de M. Leblanc :

TABLEAU DES ANALYSES EXÉCUTÉES SUR DES ATMOSPHÈRES LIMITÉES.

	LIEUX. OU L'AIR A ÉTÉ RECUEILLI.	Oxigène dans 1000 parties d'air sec.	Acide carbonique sur 1000 d'air sec.	Capacité de l'enceinte en mètres cubes.	Nombre des individus.	Durée du séjour ou de la clôture.	Volume d'air par individu pour la durée du séjour.	Ration d'air ou volume d'air par individu et par heure.	OBSERVATIONS.
I.	Serre de Buffon au Jardin des plantes (soir)	230,1	0,0	m c. 273,7	»	h. 12 au moins	m.c. »	m.c. »	Plantes équatoriales ; cette serre est enclavée dans une autre. Air pris à 6 h. du soir. Insolation pendant les deux tiers de la journée.
II.	Serre de Buffon au Jardin des plantes (matin)	229,6	0,1	273,7	»	24	»	»	L'air a été pris le lendemain matin à 8 h., le 10 février 1842.
III.	Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne (avant la leçon)	224,3	6,5	1000,0	400?	0,30 m.	»	»	Air recueilli à l'ouverture d'une leçon de M. Dumas. Les portes ouvertes à un battant.
IV.	Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne (après la leçon)	219,6	10,5	1000,0	900	1,50	1,1	0,74	Air recueilli à la fin de la leçon de M. Dumas. Les portes ouvertes à un battant.
V.	Chambre à coucher (le matin)	229,4	0,4	81,0	2	8,0	40,5	5,0	Air recueilli en hiver. Cheminée dans la pièce. Prise d'air à un mètre au-dessus du sol.
VI.	Salle Notre-Dame du Rosaire à la Pitié (femmes)	229,1	0.8	1958.0	54	2,30	36.0	4.0	Air recueilli à 9 h. du matin, 2 h. et demie après la clôture des fenêtres ouvertes pour ventiler.
VII.	Salle Notre-Dame du Rosaire à la Pitié (femmes)	227,2	2,8	1958,0	54	9,0	36,0	4,0	Prise d'air à 6 h. du matin. Deux poêles : combustion faible pendant la nuit. L'air est pris à 1m;50 au-dessus du sol.
VIII.	Dortoir mansardé à la Salpêtrière (section des aliénées incurables)	223,2	8.0	611,1	53	8,13	11,1	1,4	Portes et fenêtres ferment mal. La prise d'air est faite à 0m, 60 au-dessus du sol. Atmosphère lourde, odeur sensible.
IX.	Dortoir à la Salpêtrière (aliénées épileptiques)	226,0	5,8	2417,0	121	9,0	19,9	2,2	Portes et fenêtres fermant mieux. La prise d'air est faite à 0m, 60 au-dessus du sol. Atmosphère lourde, odeur sensible,
X.	Salle d'asile du 2e arrondissement (préau)	227,1	2,7	230,0	146 garç. et filles de 3 à 6 ans.	3,0	»	»	Odeur désagréable. La porte et un vasistas sont restés entr'ouverts. Hauteur de la prise d'air, 0m,80.
XI.	Salle d'école primaire, 2e arrondissement (avec pleine ventilation)	228.4	perdu	721,0	180 gar. de 7 à 10	4,0	»	»	Aucune odeur appréciable. Hauteur de la prise d'air. 1m,80. 7080 mètres cubes écoulés par heure par la cheminée d'appel.
XII.	Salle d'école primaire, 2e arrondissement (ventilation incomplète)	»	4,7	721,0	180	4,0	»	»	Pas d'odeur sensible. Hauteur de la prise d'air, 1m,80. 837 mètres cubes écoulés par heure par la cheminée d'appel.
XIII.	Salle d'école primaire, 2e arrondissement (tout étant clos)	»	8,7	721,0	180	4,0	4,0	1,0	Les orifices d'accès pour l'air et les orifices communiquant avec la cheminée sont bouchés. Sensation de chaleur dans la pièce, et légère accélération dans la respiration. Température intérieure, 18 d ; extér., 16 d
XIV.	Chambre des députés (intérieur de la cheminée d'appel)	»	2,3	3000,0	600	2,30	»	»	Pas d'odeur. 17000 mètr. cub par heure écoulés par la cheminée d'appel.
XV.	Opéra-Comique (salle Favart). parterre	»	2,3	3500,0	1000	2,30	»	»	Prise d'air à 1 mètre au-dessus du niveau du plancher.
XVI.	Opéra-Comique (salle Favart), loges cintrées les plus élevées	»	4,3	3500,0	1000	2,30	»	»	Prise d'air tout à fait au plafond, dans le canal d'appel se rendant à la cheminée du foyer.
XVII.	Ecurie fermée à l'Ecole militaire	222,5	10,05	339,5	9 chevaux.	7,45	37,7	4,7	J'ai veillé moi-même à l'observation de la clôture. Prise d'air à 2 m. de haut. Portes et fenêtres ferment mal.
XVIII.	Ecurie ventilée — —	220,2	2,2	2280,0	27 chevaux.	8,0	52,2 en supposant la fermeture.	6,5 en supposant la clôture.	Ventilation naturelle par des vasistas. La somme des sections d'entrée d'air a été, pour la nuit, 3 mètres carrés environ.

ATMOSPHÈRES ARTIFICIELLES.

	Acide carbonique sur 100	Oxigène sur 1000.	Azote sur 1000.	Oxide de carb. sur 1000	Hydrogène carboné sur 1000	OBSERVATIONS.
Air asphyxiable par la combustion du charbon	48,1	191,9	736,2	5,4	6,4	L'air est recueilli dans la zone de respiration du chien en expérience, 10 minutes après sa mort, et au moment de l'extinction de la bougie.
Air asphyxiable par la combustion du charbon	31,0	»	»	L'oxide de carb n'a pas été dosé.	»	Air immédiat mortel pour un verdier, la flamme de la bougie pâlit à peine.
Air asphyxiable par l'acide carbonique pur	504,4	160,0	336,0	»	»	Air recueilli au moment où le chien allait expirer.

90

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

L'air atmosphérique est-il une combinaison ou un mélange ?

Lorsqu'on s'est assuré par l'analyse que l'oxigène et l'azote sont contenus dans l'air dans des proportions presque invariables, il reste à reconnaître si ces deux gaz existent dans l'air atmosphérique à l'état de combinaison ou de simple mélange.

Supposons que l'air soit une combinaison d'oxigène et d'azote : d'après les analyses dont nous avons donné les résultats, cette combinaison serait formée de 20,8 d'oxigène et de 79,2 d'azote ; l'air atmosphérique serait donc représenté par des quantités fractionnaires d'oxigène et d'azote.

On sait d'après la loi de M. Gay-Lussac que les gaz se combinent toujours en rapports très simples. L'air atmosphérique, considéré comme une combinaison, ferait donc une exception à la loi des rapports simples que l'on observe dans toutes les combinaisons chimiques.

De plus, on sait que l'on peut faire artificiellement de l'air atmosphérique en mélangeant l'oxigène et l'azote, dans la proportion de 20,8 d'oxigène et de 79,2 d'azote. On devrait donc observer, au moment du mélange des deux gaz, quelques uns des phénomènes qui accompagnent les combinaisons, tels qu'un dégagement de chaleur ou d'électricité, ou bien une variation dans le volume des gaz. Mais les appareils les plus délicats ne constatent aucune émission de chaleur ou d'électricité, aucune contraction, quand on mêle l'oxigène et l'azote dans les proportions qui produisent l'air atmosphérique.

Lorsqu'on met l'air en contact avec l'eau, l'oxigène et l'azote se dissolvent dans des proportions qui se trouvent en rapport avec la solubilité respective de ces deux gaz dans l'eau. Ainsi, l'oxigène étant plus soluble que l'azote, l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxigène que l'air atmosphérique ordinaire.

Enfin, d'après les observations de Dulong, l'air atmosphérique possède un pouvoir réfringent qui est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'azote et de l'oxigène qui constituent l'air ; et l'on sait que le pouvoir réfringent des gaz composés est toujours plus grand ou plus petit que celui qui appartient à leurs éléments.

En s'appuyant sur la loi de combinaison des gaz, sur l'absence des phénomènes qui accompagnent ordinairement les combinaisons lorsqu'on forme artificiellement de l'air atmosphérique, sur la composition de l'air tenu en dissolution dans l'eau, sur le pouvoir réfringent de l'air qui est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'oxigène et de l'azote, on doit conclure que l'air atmosphérique est, non pas une combinaison, mais un simple mélange d'oxigène et d'azote.

Plusieurs causes tendent constamment à faire varier la composition de l'air et à diminuer la proportion d'oxigène en le transformant en acide carbonique ; ce sont la combustion, la respiration des animaux, la décomposition spontanée des matières organiques, etc.

Mais comme la masse de l'atmosphère est très considérable, les phénomènes qui s'accomplissent à la surface du globe ne modifient que faiblement la composition de l'air. Cependant, les causes d'altération étant permanentes, on peut prévoir une époque où l'atmosphère se trouverait sensiblement dénaturée, si la végétation ne décomposait pas chaque année l'acide carbonique qui s'est produit aux dépens de l'oxigène de l'air. Les belles expériences de Priestley, d'Aimé, de Th. de Saussure, ont prouvé, en effet, que les parties vertes des végétaux ont la propriété de décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière solaire, en s'appropriant le carbone et en restituant à l'air l'oxigène engagé en combinaison avec le carbone. Ainsi se trouve garanti le rapport constant qui existe dans l'air atmosphérique entre l'oxigène et l'azote.

En comparant les analyses de l'air atmosphérique faites par M. Gay-Lussac il y a quelques années, avec celles qui ont été entreprises dans ces derniers temps, on reconnaît que les proportions d'oxigène et d'azote contenues dans l'air n'ont pas varié. Cependant, les méthodes analytiques, très perfectionnées d'ailleurs, n'étant pas d'une exactitude absolue, il pourrait se faire que l'atmosphère éprouvât des variations très faibles, qui ne deviendraient appréciables que dans un grand nombre d'années.

Propriétés de l'air. — Phénomènes de combustion dans l'air.

On conçoit que les propriétés de l'air atmosphérique se composent de celles des deux gaz qui le constituent, l'oxigène et l'azote, et que l'action de l'air sur les corps simples et composés soit la même que celle exercée par l'oxigène et l'azote sur les différents corps.

Quant à ses propriétés générales, l'air atmosphérique doit être considéré comme un fluide élastique permanent, inodore, insipide, incolore, dont la densité exprimée par l'unité sert de terme de comparaison à la densité des autres gaz (1). L'air atmosphérique étant un mélange de deux gaz, et pouvant varier dans ses proportions, il eût été à désirer, comme l'a dit M. Regnault, que l'on eût comparé les densités des gaz à celle de l'oxigène; ce gaz, en effet, peut être préparé dans un état de pureté absolue, et sert de terme de comparaison dans la détermination des équivalents.

Un litre d'air sec, sous la pression de $0^m,760$ et à la température de 0°, pèse, d'après MM. Biot et Arago, $1^g,2991$; d'après MM. Dumas et Boussingault, 1,2995; d'après M. Regnault, 1,293187.

La combustion dans l'air résulte de la combinaison du corps combustible, ou de ses éléments, avec l'oxigène atmosphérique. Dans toute combustion, l'oxigène est absorbé et l'azote reste passif.

(1) Nous avons cru devoir reporter à l'article *Analyse* tout ce qui se rattache aux densités des gaz et des vapeurs.

Les produits de la combustion sont par eux-mêmes impropres à la combustion, et l'arrêteraient bientôt s'ils ne se trouvaient remplacés par une nouvelle quantité d'air, dont l'oxigène vient entretenir constamment la combustion qui a commencé. De là la nécessité d'établir dans les foyers domestiques ce que l'on appelle *un tirage*, pour entretenir la combustion.

On sait que le bois brûle imparfaitement lorsque les produits de la combustion s'élèvent avec difficulté. Au contraire, la combustion est énergique quand le courant d'air est rapide. En soufflant sur un corps qui brûle, on peut augmenter l'intensité de sa combustion jusqu'à le faire brûler comme dans l'oxigène pur : ainsi un barreau de fer chauffé au rouge, et présenté à la tuyère d'un soufflet de forge, brûle en lançant des étincelles éclatantes.

C'est sur ce principe qu'est fondée la confection des soufflets ordinaires et celle des machines soufflantes employées dans les hauts-fourneaux.

La combustion dans l'air étant le résultat d'une combinaison des différents corps avec l'oxigène, on conçoit que la combustion doive s'arrêter si l'accès de l'air est supprimé. Ainsi, on éteint le charbon immédiatement en le recouvrant d'une cloche ou en le plaçant sous un étouffoir.

La division de certains corps exerce une grande influence sur leur combustibilité ; le fer, le charbon, les sulfures, etc., qui ne brûlent qu'à une température assez élevée, s'enflamment à la température ordinaire quand ils se trouvent exposés à l'air dans un grand état de division. On appelle ces corps *pyrophoriques ;* leur inflammation est produite par le dégagement de chaleur qui résulte de la condensation de l'air absorbé par leurs pores.

La combustion d'un corps allumé ne se continue que parce que la température résultant de la combustion d'une partie de sa masse porte les parties voisines de celles qui brûlent à la température nécessaire pour entretenir la combustion. Au contraire, sa combustion s'arrête lorsque le corps allumé éprouve un refroidissement tel qu'il ne puisse plus se combiner avec l'oxigène. Ainsi, un morceau de fer porté au rouge brûle dans l'oxigène pur et s'éteint dans l'air atmosphérique, parce que l'azote de l'air, en le refroidissant, arrête sa combustion. De même aussi, un jet d'air trop rapide, dirigé sur une bougie, éteint la flamme en abaissant sa température. Un morceau de braise s'éteint lorsqu'on le place sur une lame de fer qui le refroidit.

Les gaz, de même que les corps solides, cessent de brûler lorsqu'ils sont en contact avec des corps qui les refroidissent. Ainsi, une toile métallique à mailles très serrées introduite dans la flamme la refroidit assez pour qu'elle ne puisse la traverser. Ce principe a fourni à Davy l'idée ingénieuse de *la lampe de sûreté*. Cet instrument se compose d'une lampe à huile entourée d'une toile métallique très fine. Lorsqu'on

porte cette lampe dans un mélange détonant, il se produit une détonation dans l'intérieur ; mais l'inflammation ne se communique pas à l'extérieur, la flamme étant refroidie par la toile métallique (pl. 7, fig. 11).

L'ouvrier mineur, qui travaille dans les houillères et se trouve souvent dans des mélanges détonants, peut se servir sans danger de la lampe de Davy. Un fil de platine très fin, placé dans l'intérieur de la lampe, devient lumineux dans le mélange détonant qui s'introduit dans la lampe après la détonation, et permet à l'ouvrier de se diriger dans l'obscurité.

La flamme est toujours produite par la combustion d'un gaz ou d'un corps qui se volatilise par la chaleur. Le pouvoir éclairant d'une flamme varie avec les produits qui se forment pendant la combustion. Lorsque ces produits restent sous forme gazeuse dans la flamme, celle-ci est peu éclairante ; telles sont les flammes de l'hydrogène, de l'oxide de carbone, de l'alcool. Mais s'il se sépare pendant la combustion un corps solide qui puisse devenir incandescent, la flamme devient éclairante. Ainsi les flammes produites par la combustion du phosphore, du zinc, sont très brillantes, parce qu'elles contiennent des corps solides, qui sont l'acide phosphorique ou l'oxide de zinc.

Les flammes du gaz de l'éclairage, celles des bougies, des lampes, sont éclairantes, parce qu'elles sont principalement formées d'hydrogène carboné, qui éprouve une combustion incomplète et donne naissance à du charbon qui devient incandescent. On peut constater la présence du charbon dans une flamme de lampe ou de bougie en y plaçant une lame métallique, qui, en la refroidissant, se recouvre immédiatement de noir de fumée.

La présence de l'hydrogène rend la flamme plus éclairante. Ce gaz, en brûlant, produit en effet une grande chaleur et amène au rouge blanc les molécules de charbon qui donnent de l'éclat à la flamme.

On peut augmenter considérablement la lumière produite par une flamme, en y plaçant des corps solides, tels que des fils de platine ou d'amiante. Des fragments de chaux vive donnent à la flamme d'un mélange détonant un éclat que les yeux ont de la peine à supporter.

La quantité d'air qui arrive à la flamme influe sur son pouvoir éclairant. Si l'air arrive abondamment, il nuit à la flamme en la refroidissant ; s'il arrive en petite quantité, la combustion est incomplète et la flamme devient fuligineuse. On peut dire que la flamme atteint son maximum de clarté au moment où elle est près de donner de la fumée. On règle le courant d'air d'une lampe en entourant la flamme d'un canal (cheminée) dont on fait varier la longueur suivant l'intensité de la combustion

La température d'une flamme n'est pas en rapport avec son pouvoir éclairant : ainsi la flamme de l'hydrogène, à peine visible, donne beaucoup de chaleur.

La flamme d'un corps simple en combustion est homogène dans toutes ses parties; il n'en est pas de même de celle d'un corps composé. Nous prendrons pour exemple la flamme d'une bougie.

Cette flamme présente quatre parties distinctes (pl. 7, fig. 12):

1° La base, d'un bleu foncé, qui est formée par la vapeur combustible dont la température n'est pas assez élevée pour brûler avec facilité;

2° Un cône intérieur obscur, formé de vapeur combustible très chauffée, mais qui ne brûle pas, faute d'oxigène;

3° Une enveloppe conique très éclatante : dans cette partie de la flamme, il se fait une combustion avec un dépôt de charbon qui rend la flamme éclatante;

4° Une enveloppe conique très peu lumineuse qui circonscrit la flamme: la combustion est complète dans cette partie de la flamme, et la température qui s'y développe est très élevée.

Les diverses parties d'une même flamme ont des propriétés chimiques différentes, sur lesquelles est basée l'*analyse au chalumeau*.

On appelle *chalumeau* un instrument à l'aide duquel on exécute rapidement, et sur la plus petite quantité de matière, une analyse qualitative qui ne pourrait être faite que très lentement par voie humide.

Le chalumeau a été employé pour la première fois par le chimiste suédois Swab; plus tard, Bergmann, Gahn et Berzélius en ont perfectionné l'emploi.

Cet instrument se compose d'un tube conique AB, de 25 centimètres de longueur, en tôle vernie, et muni ordinairement d'une embouchure en ivoire (pl. 7, fig. 13). Ce tube s'adapte par frottement à un réservoir C en étain; à ce réservoir s'ajuste un petit tube D terminé par un bec en platine percé d'un diamètre très fin. Le jet pointu que l'on forme en soufflant sur la flamme avec le chalumeau est appelé *dard* (pl. 7, fig. 14). On expose à ce dard, dont la température est très élevée, les substances à examiner, soit seules, soit mélangées à des flux.

On emploie pour combustibles dans les essais au chalumeau des chandelles, des bougies, des lampes à esprit de vin et des lampes à huile. On préfère les lampes à huile, qui donnent une chaleur très forte et très régulière.

La substance que l'on soumet à l'action du chalumeau doit être placée sur *un support* qui est, soit un charbon dans lequel on a pratiqué une petite cavité, soit un fil de platine recourbé par un bout en forme de crochet. On humecte avec la langue ce crochet que l'on enfonce dans le flux, qui s'y attache; on fond le flux de manière à former une goutte qui se fixe dans la courbure. On humecte ensuite le corps à essayer pour le faire adhérer au fondant solidifié, et l'on chauffe le mélange en l'exposant dans le dard.

On peut employer encore dans les essais au chalumeau des feuilles ou des cuillères de platine, de petites coupelles réfractaires, etc.

Pour faire usage du chalumeau, on le prend de la main droite, on met l'embouchure dans la bouche, on incline légèrement le bec de haut en bas, et on le place en face de la flamme d'une bougie ou d'une lampe sans la toucher, de telle sorte que le vent ne frappe jamais la mèche; l'insufflation dans le tube fait naître aussitôt le dard.

Pour produire l'insufflation régulière et continue qui est nécessaire dans les essais au chalumeau, on commence par remplir la bouche d'une certaine quantité d'air que l'on envoie dans le tube du chalumeau par la seule action des muscles des joues. On renouvelle cet air dans la bouche en inspirant par le nez seulement. On forme une flamme volumineuse en écartant la mèche en deux parties et en dirigeant entre ces deux parties le bec du chalumeau que l'on incline de 45°. On obtient la température la plus élevée en soufflant avec une force graduée. Trop d'air refroidit la flamme; une insufflation trop faible ne produit pas le maximum de chaleur.

Pour bien apprécier l'action du chalumeau, il importe de se rendre compte de la composition du dard, qui n'est pas tout à fait la même que celle de la flamme d'une bougie. La partie inférieure, que l'on nomme *flamme bleue*, est produite par de la vapeur combustible mêlée d'air, qui n'est pas à une température assez élevée pour brûler complétement. Cette partie de la flamme du chalumeau ne convient guère qu'à la réduction de quelques oxides. La plus haute température de la flamme se trouve vers l'extrémité de la flamme bleue. Cette extrémité est brillante, essentiellement désoxidante et fondante, parce que, outre que sa température est élevée, elle contient une grande quantité de vapeur combustible non brûlée. L'extrémité du dard, qui est à peine lumineuse, est très oxidante et oxide avec d'autant plus d'énergie que l'on s'éloigne plus de la flamme, pourvu toutefois que le corps chauffé soit maintenu toujours à la température rouge.

Pour reconnaître un corps au moyen du chalumeau, on le chauffe d'abord seul et ensuite avec addition de fondants ou de réactifs. Lorsque le corps est chauffé seul, on examine s'il décrépite, s'il perd sa transparence, s'il change de couleur, s'il dégage quelque substance volatile et condensable, s'il répand de l'odeur, s'il colore la flamme, s'il brûle, s'il entre en fusion, s'il forme un verre transparent, opaque, incolore, coloré, etc.; s'il se réduit, si la réduction est partielle ou complète, si le métal est cassant, malléable, ductile, etc.

Lorsque le corps est chauffé avec un flux, on examine les mêmes phénomènes de fusion, de réduction, de volatilisation, de coloration de flamme, etc. Les essais avec les flux, tels que le borax ou le sel de phosphore, sont les plus caractéristiques.

On doit, dans ces expériences, observer surtout les variations de couleur ou de transparence qu'éprouve le bouton en le portant dans les différentes parties du dard.

Le chalumeau que nous venons de décrire produit une température très élevée, supérieure à celle des meilleures forges d'essais.

On emploie quelquefois d'autres chalumeaux qui donnent des températures plus élevées encore, et servent à fondre les corps les plus réfractaires. Le plus simple de ces instruments se compose d'un jet d'hydrogène ou d'une flamme d'alcool et d'éther dont la combustion est entretenue par un courant d'oxigène. Le gazomètre de M. Mitscherlich est particulièrement propre à ces sortes d'expériences. La chaleur est plus élevée lorsqu'on soumet l'oxigène à une forte pression.

Le chalumeau à gaz qui produit le plus de chaleur est celui de Newmann. Cet instrument se compose d'une boîte métallique à laquelle est adaptée une pompe foulante, qui introduit et comprime dans la boîte un mélange détonant formé de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxigène. La boîte porte un ajutage à robinet terminé par un tube capillaire en verre; on met le feu au mélange qui sort par l'extrémité de ce tube. Pour empêcher la combustion de se propager dans l'intérieur de la boîte, ce qui occasionnerait une explosion violente, on remplit d'un grand nombre de toiles métalliques à mailles très fines le tube par lequel le gaz se dégage. Ces précautions n'empêchent pas que le chalumeau de Newmann ne soit d'un usage très dangereux.

EAU.

L'eau a été, ainsi que l'air, considérée comme un élément jusqu'à la fin du siècle dernier. A cette époque seulement, Priestley, Cavendish, Watt et Lavoisier en établirent la composition.

Vers l'année 1781, Priestley, Watt et Cavendish reconnaissaient que l'hydrogène en brûlant dans l'air produisait de l'eau. En 1789, Lavoisier démontra que l'eau était composée d'hydrogène et d'oxigène, et que ces deux gaz formaient, en se combinant entre eux, une quantité d'eau égale à leur propre poids.

Analyse et synthèse de l'eau.

On prouve que l'eau est formée d'oxigène et d'hydrogène :

1° En enflammant un jet d'hydrogène sec au-dessous d'une cloche; on la voit se recouvrir d'une couche d'humidité qui augmente à mesure que s'opère la combustion (pl. 7, fig. 16).

2° En mettant l'eau en contact avec des métaux qui la décomposent, soit à froid, comme le potassium, soit à une température élevée, comme le fer, l'étain, etc. Dans cette décomposition, l'oxigène de l'eau se combine aux métaux et l'hydrogène se dégage.

3° En décomposant l'eau à l'aide de la pile; l'oxigène se rend au pôle positif et l'hydrogène se porte au pôle négatif. Le volume du premier de ces gaz est sensiblement double de celui du dernier (pl. 9, fig. 1).

A représente une pile; B un vase en verre dont le fond est traversé par deux fils de platine qui sont recouverts de petites cloches graduées remplies d'eau.

On rend ce liquide bon conducteur de l'électricité en l'aiguisant d'un peu d'acide sulfurique. Dès qu'on met chaque fil de platine en contact avec les réophores de la pile, l'eau se décompose, l'oxigène se rend au pôle positif C et l'hydrogène au pôle négatif D.

Ces expériences ayant démontré que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxigène, il reste à fixer exactement la composition de l'eau.

Des expériences eudiométriques faites avec le plus grand soin par MM. Gay-Lussac et de Humboldt démontrent d'abord que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxigène.

Si l'on introduit en effet dans un eudiomètre 200 volumes d'hydrogène et 200 volumes d'oxigène, et que l'on fasse passer dans le mélange une étincelle électrique, la combinaison se fait aussitôt; l'instrument se recouvre intérieurement d'une couche d'humidité, et il reste dans l'eudiomètre 100 volumes d'oxigène pur, qui peuvent être entièrement absorbés par le phosphore.

Il résulte donc de cette expérience que 200 volumes d'hydrogène se sont combinés à 100 volumes d'oxigène pour former de l'eau.

On fixe avec précision, par la synthèse, la composition pondérale de l'eau, en réduisant un poids connu d'un oxide, l'oxide de cuivre, par exemple, par de l'hydrogène pur et sec; la composition de l'eau se déduit alors du poids de l'oxide avant l'expérience, du poids du métal réduit et du poids de l'eau formée pendant l'opération.

Soit P un poids connu d'oxide de cuivre; P′ son poids après la réduction, c'est-à-dire le poids du cuivre : P—P′ donnera le poids de l'oxigène contenu dans l'oxide. En pesant exactement l'eau produite, et en retranchant du poids de cette eau le poids de l'oxigène P—P′, le reste donne la quantité d'hydrogène unie à l'oxigène pour former de l'eau.

On a donc déterminé ainsi le poids des deux éléments qui constituent l'eau.

La méthode précédente a été appliquée pour la première fois à la synthèse de l'eau par MM. Berzélius et Dulong. Ces chimistes avaient trouvé que l'eau était formée de

88,91 d'oxigène;
11,09 d'hydrogène;
100,000

ou de 100 d'oxigène et de 12,479 d'hydrogène.

La méthode de MM. Berzélius et Dulong a été perfectionnée récemment par M. Dumas.

Nous donnerons ici quelques détails sur l'appareil que M. Dumas a employé pour déterminer la composition de l'eau au moyen de la synthèse (pl. 8, fig. 2).

M. Dumas s'est surtout attaché à purifier complétement l'hydrogène, et à produire dans chaque expérience une quantité d'eau qui s'élevait en général à 50 ou 60 grammes.

L'hydrogène obtenu par la méthode ordinaire, au moyen du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique du commerce, peut contenir des vapeurs nitreuses, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène arseniqué et de l'acide sulfhydrique.

Pour avoir l'hydrogène dans un état de pureté absolue, il est indispensable d'opérer avec un acide sulfurique débarrassé d'acide sulfureux et d'acide azotique. (Voir *Acide sulfurique*.)

L'hydrogène doit être en outre soumis à l'action de certains réactifs qui retiennent l'hydrogène arseniqué et l'acide sulfhydrique, avec lesquels il est souvent mélangé. On emploie dans ce but des tubes en U contenant des fragments de verre humectés d'une dissolution d'azotate de plomb qui arrête l'acide sulfhydrique, et d'une dissolution de sulfate d'argent qui retient l'hydrogène arseniqué.

L'hydrogène se dessèche en passant dans une série de tubes qui contiennent de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique anhydre divisé par des fragments de pierre ponce.

L'oxide de cuivre est placé dans un ballon en verre très dur, pouvant supporter une chaleur rouge pendant une journée entière sans se déformer. Le ballon est chauffé au moyen d'une forte lampe à alcool.

Le ballon contenant l'oxide a été soumis d'abord à une dessiccation prolongée ; on y fait le vide avant de commencer l'opération.

L'eau formée dans l'expérience se condense dans un ballon, puis dans une série de tubes desséchants, destinés à retenir l'eau entraînée par l'hydrogène en excès.

La synthèse de l'eau se compose des opérations suivantes :

1° Dégagement de l'hydrogène dans l'appareil pour en balayer l'air ;

2° Pesée du ballon plein d'oxide de cuivre et vide d'air ;

3° Pesée des appareils destinés à retenir l'eau ;

4° Ajustement de l'appareil ;

5° Réduction ;

6° Refroidissement du ballon, le courant d'hydrogène étant maintenu ;

7° Pesée du ballon froid et vide d'hydrogène ;

8° Balayage de l'hydrogène des appareils qui contiennent l'eau, au moyen d'un courant d'air sec ;

9° Pesée des appareils qui contiennent l'eau.

Il résulte des nombreuses expériences faites par M. Dumas que l'eau est formée de 100 d'oxigène et de 12,50 d'hydrogène, et que par conséquent l'équivalent de l'hydrogène est 12,50.

La composition de l'eau en centièmes devient alors :

Oxigène.	88,888
Hydrogène	11,112
Eau.	100,000

On peut déduire encore la composition de l'eau des densités de l'oxigène et de l'hydrogène.

On a vu que l'eau était formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxigène :

0,1384 = 2 fois la densité de l'hydrogène ;
1,1057 = 1 fois la densité de l'oxigène.

Ces nombres sont entre eux comme 12,516 et 100.

Pour déterminer le rapport qui existe entre le volume de la vapeur d'eau et les volumes des gaz qui la constituent, il suffit de comparer la densité de la vapeur d'eau avec les sommes qui se composent de la densité de l'oxigène et du double de la densité de l'hydrogène.

La densité de la vapeur d'eau déterminée par M. Gay-Lussac est de 0,624, et d'après M. Regnault de 0,622.

En ajoutant au double de la densité de l'hydrogène = 0,1384, la densité de l'oxigène = 1,1057, la somme 1,2441 se confond exactement avec le double de la densité de la vapeur d'eau.

On voit donc qu'un volume d'oxigène et deux volumes d'hydrogène représentent deux volumes de vapeur aqueuse, et qu'un volume de vapeur d'eau est formé d'un volume d'hydrogène et d'un demi-volume d'oxigène.

En résumé : *L'eau en centièmes* contient 88,888 d'oxigène,
11,112 d'hydrogène.

En équivalents, elle est formée d'un équivalent d'oxigène = 100 et d'un équivalent d'hydrogène = 12,50.

En volumes, elle contient 2 volumes d'hydrogène et un volume d'oxigène représentant deux volumes de vapeur aqueuse. Sa formule HO représente un équivalent d'eau ou 112,50.

L'eau peut être *solide*, *liquide* ou *gazeuse*. Nous l'examinerons sous ces différents états.

Eau solide.

L'eau, en se solidifiant, peut être amorphe ou cristallisée régulièrement. La forme cristalline de l'eau solide est celle d'un prisme hexaèdre de 120°, ou celle d'un dodécaèdre isocèle. Ces cristaux possèdent la double réfraction et appartiennent au système rhomboédrique.

D'après MM. W. Scoresby et Dufrénoy, la neige affecte souvent la forme d'étoiles à six rayons, qui n'est qu'une modification du prisme à six faces; quelquefois même le centre de l'étoile est occupé par une petite lame hexagonale brillante, et les rayons de l'étoile divergent de chacun de ses angles.

En passant de l'état liquide à l'état solide, l'eau augmente de volume. Sa densité devient 0,916, ou plus exactement 0,918, d'après M. Brunner, celle de l'eau étant 1,000.

Cette augmentation de volume qu'éprouve l'eau en se solidifiant explique :

1° Pourquoi la glace se maintient constamment à la surface des eaux tranquilles;

2° Pourquoi l'eau contenue dans le tissu cellulaire des plantes ou des fruits, qui se solidifie par une forte gelée, détermine par son augmentation de volume la rupture des vaisseaux capillaires, fait périr les végétaux en peu de temps et devient la cause de la décomposition rapide des fruits gelés;

3° Pourquoi les fontaines et les carafes remplies d'eau se brisent souvent pendant les froids de l'hiver, quand l'eau qu'elles contiennent se solidifie : les tuyaux de conduite des eaux qui ne sont pas profondément enfouis dans la terre, se rompent également lorsque l'eau qui les traverse vient à se geler;

4° Pourquoi les pierres qu'on appelle *gélives*, qui peuvent condenser une quantité d'eau considérable, se brisent en hiver par suite de la dilatation qu'éprouve en se congelant l'eau contenue dans leurs pores;

5° Pourquoi l'eau, en se solidifiant, détermine quelquefois la rupture des métaux et des alliages les plus résistants.

C'est ainsi qu'on peut briser des canons de fusil, et même des canons en bronze, en les remplissant d'eau et en les exposant, après les avoir hermétiquement fermés, à une température qui détermine la solidification de l'eau qu'ils contiennent.

La glace, pendant sa fusion, conserve une température constante que l'on adopte pour point de départ des thermomètres, et qui sert à fixer le zéro de leur échelle. Le point où l'eau se congèle, présentant souvent de grandes variations, n'est pas adopté pour la fixation du zéro des thermomètres. Quand l'eau n'est pas agitée, on peut, selon M. Gay-Lussac, abaisser sa température jusqu'à — 12° sans la solidifier; si on l'agite, elle se congèle aussitôt et l'on observe un dégagement de chaleur qui fait remonter rapidement sa température à zéro.

La congélation de l'eau présente donc deux phénomènes remarquables: un dégagement de chaleur et une augmentation de volume.

L'eau qui tient des sels en dissolution se congèle plus lentement que l'eau pure. Lorsqu'une dissolution saline éprouve une congélation par-

tielle, c'est l'eau pure qui se solidifie en premier lieu, tandis que les sels restent dans l'eau-mère. Cette propriété a été appliquée à la concentration de certaines eaux salées.

La glace en fondant absorbe une quantité de chaleur considérable. La quantité de chaleur qu'un poids déterminé de glace à zéro exige pour changer d'état, est égale à celle qui suffirait pour porter le même poids d'eau liquide de 0 à 75°, ou plus exactement à 79°, ainsi que l'ont prouvé les expériences récentes de MM. de Laprovostaye et P. Desains. Aussi, lorsqu'on mélange des poids égaux de neige à 0° et d'eau à 79°, le mélange entre en fusion et la température reste à 0°.

Eau liquide.

L'eau est inodore, insipide, incolore; mais prise en masse considérable, elle est d'un bleu violacé par réflexion et verte par transmission. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'eau prise à zéro, son volume diminue jusqu'à +4°, puis augmente progressivement jusqu'à la température de son ébullition qui est constante. Cette température de l'ébullition de l'eau sous la pression normale de 0m,760, a servi à fixer le centième degré du thermomètre.

A 8°, le volume de l'eau est à peu près le même qu'à 0°. Son maximum de densité est à 4°, d'après M. Despretz.

L'eau, considérée comme dissolvant, intéresse à la fois les arts, l'industrie et l'analyse chimique. Aussi range-t-on en première ligne parmi les différentes propriétés d'un corps, son degré de solubilité ou d'insolubilité dans l'eau.

L'eau qui tient en dissolution des gaz, des liquides ou des solides, présente des propriétés particulières dont nous renvoyons l'étude aux généralités sur les sels. Nous nous bornerons à dire ici que lorsqu'un gaz est dissous dans l'eau, sans se combiner avec ce liquide, on peut toujours le faire dégager en employant la chaleur ou le vide. Ainsi, l'eau chargée d'acide carbonique, d'oxigène, de chlore, etc., dégage ces gaz quand on la fait bouillir ou qu'on la met sous le récipient de la machine pneumatique.

Mais lorsque l'eau a contracté une combinaison réelle avec un gaz, la chaleur et le vide ne peuvent plus déterminer leur séparation.

Nous citerons comme exemple l'acide chlorhydrique : une dissolution aqueuse de ce gaz, qu'on expose à la chaleur, laisse perdre, il est vrai, une partie de l'acide chlorhydrique qu'elle contient; mais la dissolution, arrivée à un certain degré, passe intégralement à la distillation, et le liquide distillé est une véritable combinaison à proportions définies d'eau et d'acide chlorhydrique.

On peut donc dire d'une manière générale que les gaz sont d'autant plus solubles dans l'eau que la température de l'eau est plus basse.

La solubilité des solides et des liquides, au contraire, croît presque toujours avec la température; cette règle comporte peu d'exceptions.

Quand on refroidit une dissolution saturée d'un corps solide, le corps dissous se précipite dans une proportion qui varie avec sa solubilité. La purification et la cristallisation d'un grand nombre de substances sont fondées sur la propriété que possèdent ces substances d'être inégalement solubles à des températures différentes dans plusieurs liquides, et particulièrement dans l'eau. (Voir les *Généralités sur les sels.*)

Eau à l'état de vapeur.

L'eau, sous la pression de $0^m,760$, entre en ébullition à une température invariable, qui sert à fixer le centième degré de l'échelle thermométrique.

L'eau à 0°, en se réduisant en vapeur, augmente environ de 1700 fois son volume.

La température de l'ébullition de l'eau varie avec la pression. En enfermant l'eau dans une enveloppe suffisamment résistante, on pourra porter l'eau à une température très élevée et l'empêcher de bouillir. Cette expérience s'exécute dans un appareil qui porte le nom de *marmite de Papin*.

M. Cagniard-Latour a renfermé de l'eau dans des tubes de verre très épais, purgés d'air et fermés à la lampe. En portant ces tubes au rouge naissant, il s'est assuré que l'eau pouvait se réduire en vapeur dans un espace qui n'était que quatre fois plus grand que son volume.

La vapeur aqueuse est inodore, incolore, transparente; sa densité est de 0,622.

L'eau, comme tous les corps volatils, émet des vapeurs aux températures les plus basses. Cette évaporation augmente avec la température.

Nous donnons ici un tableau indiquant le poids de la vapeur d'eau contenue dans un mètre cube d'air saturé à différentes températures. Ce tableau a été calculé en prenant $1293^{gr},187$ pour le poids du mètre cube d'air à 0° et sous la pression $0^m,76$, et 0,622 pour la densité de la vapeur d'eau.

TEMPÉRATURE.	POIDS EN GRAMMES.	TEMPÉRATURE.	POIDS EN GRAMMES.
— 10°	2,283	+ 13°	11,173
9	2,474	14	11,984
8	2,678	15	12,737
7	2,896	16	13,628
6	3,127	17	14,364
5	3,375	18	15,244
4	3,637	19	16,207
3	3,918	20	17,145
2	4,216	21	18,171
1	4,532	22	19,248
0	4,868	23	20,383
+ 1	5,208	24	21,575
2	5,570	25	22,827
3	5,952	26	24,139
4	6,359	27	25,578
5	6,790	28	26,966
6	7,246	29	28,484
7	7,730	30	30,074
8	8,242	31	31,739
9	8,783	32	33,485
10	9,355	33	35,311
11	9,960	34	37,224
12	10,599	35	39,224

En général, l'air n'est pas saturé d'humidité. Pour trouver le poids réel de la vapeur aqueuse contenue dans l'air à une température donnée, on lit le degré indiqué par l'hygromètre; on cherche ce degré dans les tables hygrométriques, et l'on trouve vis-à-vis la fraction de saturation : soit 0,5 cette fraction; ce nombre indique que le poids de la vapeur contenue dans l'air est les cinq dixièmes du poids indiqué dans le tableau ci-dessus.

Il est souvent utile d'évaluer la tension de la vapeur d'eau aux différentes températures. Dans les calculs relatifs à l'analyse des gaz, il faut ramener le volume V d'un gaz humide à celui qu'il devrait occuper s'il était sec : on retranche de la pression totale P que supporte le mélange, la pression f qui est propre à la vapeur d'eau; la différence $P-f$ est la pression que supporte le gaz sec, dont le volume est V. Si ce gaz était soumis à la pression P, son volume serait $\frac{V(P-f)}{P}$.

Nous donnerons ici le tableau des tensions de la vapeur d'eau dans l'air depuis + 35° jusqu'à — 10°.

Tableau des forces élastiques de la vapeur d'eau de — 10° à +35°, d'après M. Regnault.

DEGRÉS.	TENSION.	DEGRÉS.	TENSION.
	mm.		mm.
— 10°	2,078	+ 13°	11,062
9	2,261	14	11,906
8	2,456	15	12,699
7	2,666	16	13,635
6	2,890	17	14,421
5	3,131	18	15,357
4	3,387	19	16,346
3	3,662	20	17,391
2	3,955	21	18,495
1	4,267	22	19,659
0	4,600	23	20,888
+ 1	4,940	24	22,184
2	5,302	25	23,550
3	5,687	26	24,988
4	6,097	27	26,505
5	6,534	28	28,101
6	6,998	29	29,782
7	7,492	30	31,548
8	8,017	31	33,405
9	8,574	32	35,359
10	9,165	33	37,410
11	9,792	34	39,565
12	10,457	35	41,827

La vapeur d'eau soumise au refroidissement se condense et passe à l'état d'eau liquide. Cette condensation se produit dans l'air atmosphérique lorsque l'air contient une quantité de vapeur plus grande que celle qu'il peut contenir à l'état de saturation. C'est ainsi que se forment la rosée, la gelée blanche, le brouillard, la pluie, la neige. La vapeur d'eau condensée dans l'atmosphère prend le nom de brouillard quand elle est à la surface de la terre, et de nuage quand elle est suspendue à une certaine hauteur dans l'atmosphère. La vapeur, en se condensant dans l'air, forme de petites sphérules qui constituent la *vapeur sous forme vésiculaire*.

L'eau, pour prendre la forme élastique et se transformer en vapeur, exige environ cinq fois et demie plus de chaleur que pour s'élever de 0 à 100°. Ainsi, un kilogramme de vapeur aqueuse à 100°, qu'on reçoit dans 5 1/2 kil. d'eau à zéro, produit 6 1/2 kil. d'eau à 100°. On s'est servi de ce principe dans les usines pour porter à l'ébullition de grandes masses d'eau placées dans des vases en bois, qui seraient altérés par l'action directe du feu. Dans le cas où la vapeur en se condensant nuit à l'opération, on la fait circuler dans un double fond ou dans des tuyaux qui plongent dans le liquide qu'il s'agit d'échauffer.

Propriétés chimiques de l'eau.

L'eau n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Elle est indécomposable par la chaleur. Plusieurs corps simples décomposent l'eau : les uns, comme le chlore, se combinent avec son hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et laissent dégager son oxigène; les autres, comme le potassium, le fer, etc., s'emparent de son oxigène en laissant l'hydrogène se dégager.

L'eau se combine avec un grand nombre de corps en proportions définies, et forme des composés qui ont reçu le nom d'*hydrates*.

En s'unissant aux acides, aux bases et aux sels, l'eau ne modifie pas, en général, leurs propriétés caractéristiques : aussi étudie-t-on ordinairement les propriétés spécifiques de ces corps dans leurs hydrates.

Toutefois, dans quelques cas, l'eau qui s'unit aux acides, aux bases, aux sels, détermine des modifications importantes dans leurs propriétés. (Voir les *Généralités sur les hydrates.*)

La plupart des corps n'éprouvent pas de décomposition en se dissolvant dans l'eau; mais il existe un certain nombre de sels, tels que l'azotate de bismuth, le stéarate de potasse, etc., qui dans leur contact avec l'eau se séparent en deux parties, dont l'une, insoluble, se précipite, et l'autre, soluble, reste en dissolution dans l'eau.

M. Chevreul a particulièrement appelé l'attention des chimistes sur cet ordre de phénomènes.

Etat de l'eau à la surface de la terre.

L'eau qui se trouve à la surface de la terre n'est jamais pure.

L'*eau de pluie* contient en dissolution toutes les substances qui existent dans l'air, telles que l'oxigène, l'azote, l'acide carbonique, et quelquefois des traces d'acide azotique, de carbonate d'ammoniaque, ou d'azotate d'ammoniaque. Ces derniers sels existent surtout dans les eaux de pluie d'orage. Les premières eaux de pluie contiennent en outre les corps étrangers, les poussières, qui se trouvent en suspension dans l'atmosphère. Toutefois, l'eau de pluie, recueillie avec soin, est souvent très pure et peut remplacer l'eau distillée dans la plupart des opérations chimiques.

L'eau des fleuves, des rivières, des sources, des puits, est moins pure que l'eau de pluie. Elle renferme des chlorures, des sulfates et des carbonates à base de chaux, de magnésie, et quelquefois de soude, de potasse et d'alumine. La composition de ces eaux varie avec la nature des terrains qu'elles ont traversés. Elles sont propres le plus souvent à la boisson, à la cuisson des légumes, et n'ont pas de saveur sensible. On leur donne, dans ce cas, le nom d'*eaux douces* ou d'*eaux potables*.

Quelquefois les eaux sont impropres à la cuisson des légumes et au savonnage; on dit alors qu'elles sont *crues*.

Les eaux douces ne laissent qu'un très faible résidu par leur évaporation, conservent leur transparence quand on les fait bouillir, sont limpides, sans saveur; elles dissolvent le savon ou du moins elles ne forment dans les dissolutions de savon qu'un précipité peu sensible.

La mauvaise qualité des eaux crues doit être attribuée à la présence des sels calcaires. Aussi forment-elles des grumeaux avec l'eau de savon et ne peuvent-elles être appliquées à tous les usages domestiques.

On divise les eaux crues en deux espèces principales :

Les eaux dites *séléniteuses* contiennent la plus grande partie de leur chaux à l'état de sulfate. Telles sont les eaux des puits de Paris, qui sont quelquefois saturées de sulfate de chaux (plâtre). Elles ne se troublent pas par l'ébullition, et forment des précipités abondants avec l'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de barium.

Les eaux crues de la seconde espèce contiennent du carbonate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Elles bleuissent la dissolution de bois de campêche, se troublent par l'ébullition et par l'exposition à l'air ou sous l'influence de l'eau de chaux. On les rend potables et propres aux usages domestiques :

1° En les faisant bouillir quelques instants et les abandonnant ensuite au repos (l'excès d'acide carbonique, qui dissolvait le carbonate calcaire, se dégage et le carbonate de chaux se précipite);

2° En les agitant au contact de l'air, ce qui détermine aussi le dégagement de l'acide carbonique en excès et le dépôt du carbonate de chaux;

3° En les traitant par de l'eau de chaux jusqu'à ce qu'elles ne précipitent plus avec ce réactif. Dans ce cas, le bicarbonate de chaux est transformé en carbonate de chaux neutre insoluble. $CaO,2CO^2 + CaO = 2(CaO,CO^2)$.

Les eaux séléniteuses peuvent être rendues, sinon potables, du moins propres à la cuisson des légumes et au savonnage, lorsqu'on y verse une dissolution de carbonate de soude. $CaO,SO^3 + NaO,CO^2, = NaO,SO^3, + CaO,CO^2$.

Cette réaction produit du carbonate de chaux insoluble et du sulfate de soude; ce dernier sel, quoique soluble dans l'eau, est sans inconvénient dans la plupart des opérations industrielles.

On peut, à l'aide du savon, rendre l'eau séléniteuse propre au savonnage. Il suffit d'une petite quantité de savon pour précipiter toute la chaux à l'état de margarate, de stéarate et d'oléate de chaux insolubles. Ces précipités étant une fois formés, le savon se dissout sans éprouver de décomposition.

Les eaux que l'on considère comme les plus pures sont celles des torrents qui descendent des montagnes granitiques. On doit leur préférer, pour la boisson, des eaux moins pures qui contiennent une petite quantité de sels calcaires. Les expériences de M. Boussingault ont établi nette-

ment que la chaux des eaux potables concourt, avec celle que contiennent les aliments, au développement du système osseux.

Pour reconnaître la présence du bicarbonate de chaux tenu en dissolution dans les eaux, M. Dupasquier a proposé l'emploi de la teinture alcoolique du bois d'Inde. La matière colorante jaune de ce bois passe au violet lorsque l'eau contient la plus faible trace de bicarbonate de chaux. Ce caractère suffit en général pour l'essai des eaux potables, dans lesquelles on ne rencontre jamais, ou presque jamais, de bicarbonate de potasse ou de soude. Pourtant, comme ces derniers sels font aussi passer au violet la dissolution de bois d'Inde, et qu'ils pourraient exister accidentellement dans l'eau à essayer, on ajoute à l'eau quelques gouttes de chlorure de calcium, qui ne forme un précipité que dans le cas où l'eau contiendrait du bicarbonate de potasse ou de soude.

On a signalé la présence de la silice et des silicates alcalins dans quelques eaux potables. M. Deville a reconnu que la silice est un des éléments constants des eaux employées pour la boisson : il en a signalé des proportions notables dans les eaux de la Loire puisées au moment de leur débordement.

Les azotates se rencontrent quelquefois en quantité notable dans les eaux communes.

Stalactites, incrustations et dépôts dans les chaudières.

Lorsque l'eau, chargée de carbonate ou de phosphate de chaux, est abandonnée au contact de l'air ou soumise à l'action de la chaleur, ces deux sels se déposent et l'excès d'acide carbonique qui les tenait en dissolution se dégage. La plupart des stalactites et beaucoup de dépôts de carbonate ou de phosphate calcaires sont formés par ce mode de précipitation lente. Les dépôts que laissent certaines eaux dans les tuyaux de conduite ont la même origine.

De grandes quantités d'eau évaporées dans des générateurs et dans des chaudières à vapeur déposent contre les parois de ces appareils des sels calcaires dont la dureté est une cause de détérioration des chaudières, parce qu'il faut souvent employer le marteau pour les en détacher. On obvie à cet inconvénient en introduisant dans l'eau de la râpure de pommes de terre, ou de l'argile, ou bien du chlorhydrate d'ammoniaque ou du carbonate de soude. Ces corps, et principalement le carbonate de soude, dont M. Kuhlmann a proposé l'emploi, empêchent le résidu de l'évaporation de l'eau de s'agréger et permettent de l'enlever facilement.

Dans un grand nombre de cas, on pourrait séparer les sels calcaires et magnésiens des eaux avant de remplir les chaudières, en précipitant ces sels à chaud par une quantité suffisante de carbonate de soude.

Air dissous dans l'eau.

L'eau qui a été en contact avec l'air atmosphérique contient, indépen-

dammeut de l'acide carbonique, un mélange d'oxigène et d'azote. On constate la présence de ces gaz en remplissant entièrement d'eau un ballon de verre de 2 litres environ de capacité (pl. 9, fig. 2). On met le ballon A en communication par un bouchon avec un tube B, également rempli d'eau et qui s'engage sous une cloche C pleine d'eau ou de mercure. On porte peu à peu l'eau du ballon à l'ébullition, et l'on voit bientôt se dégager une quantité de gaz assez considérable qui vient se rendre dans la cloche : 100 volumes d'eau donnent environ 3,2 de gaz.

En analysant l'air extrait de l'eau, on reconnaît qu'il est beaucoup plus riche en oxigène que l'air atmosphérique, et qu'il contient 32 ou 33 volumes d'oxigène pour 100, au lieu de 21 volumes qui se trouvent dans l'air atmosphérique. Cet excès d'oxigène contenu dans l'eau s'explique facilement, car l'oxigène est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'azote, et la petite quantité de matières étrangères tenues en dissolution dans l'eau ordinaire ne modifie pas sensiblement la solubilité de ces deux gaz.

L'air dissous dans l'eau sert à la respiration des poissons. On constate ce fait en faisant bouillir de l'eau pour la priver d'air; puis en la laissant refroidir dans un vase hermétiquement fermé. Un poisson que l'on plonge dans cette eau expire au bout de quelques instants.

Il est reconnu, d'ailleurs, que certaines espèces de poissons ne viennent presque jamais à la surface de l'eau, et que tous sont munis d'appareils bronchiques propres à absorber l'oxigène en dissolution. Lorsque la proportion d'oxigène contenue dans l'eau d'un étang vient à diminuer, les poissons qui le peuplent ne tardent pas à périr.

L'air que l'eau tient en dissolution donne aux eaux de source leur saveur fraîche et agréable. Ces eaux, privées d'air, deviennent lourdes, d'une digestion lente et difficile.

L'eau distillée est fade et insipide; mais si on l'agite avec de l'air et qu'on l'en sature, elle devient propre à la boisson. C'est ainsi que dans les navires on peut faire usage de l'eau de mer distillée après l'avoir préalablement exposée à l'air.

On a cru pendant longtemps que l'air contenu dans les pores de la neige était moins riche en oxigène que l'air atmosphérique; M. Boussingault a démontré que l'air extrait des neiges prises à des hauteurs très variables avait toujours la même composition que l'air atmosphérique.

Il ne suffit pas de comprimer et de faire fondre la neige pour en extraire l'air qu'elle contient; l'oxigène étant plus soluble dans l'eau que l'azote, il resterait en dissolution dans l'eau provenant de la fusion de la neige, un mélange gazeux plus riche en oxigène que celui qui se dégagerait. On doit donc, pour extraire l'air de la neige, la faire fondre, et porter l'eau à l'ébullition.

Distillation de l'eau.

La distillation de l'eau a pour but de la purifier et de la débarrasser des corps étrangers qu'elle tient en dissolution.

Ces corps sont de deux espèces : les uns gazeux ou volatils, tels que l'oxigène, l'azote, l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'azotate et le carbonate d'ammoniaque ; les autres fixes, tels que les sels à bases de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, d'alumine.

Les premières quantités d'eau distillée entraînent les corps gazeux ou volatils, et doivent être rejetées comme impures ; les corps fixes restent au fond de l'appareil distillatoire.

La distillation doit être arrêtée au moment où les sels tenus en dissolution dans l'eau commencent à se déposer. Une distillation trop prolongée pourrait décomposer ou volatiliser une partie de ces sels, dont la dissolution altérerait la pureté de l'eau.

Appareils distillatoires.

Il existe plusieurs espèces d'appareils distillatoires.

Le plus simple se compose d'une cornue en verre et d'un ballon (pl. 9, fig. 3).

L'eau introduite dans la cornue, qu'elle remplit aux trois quarts, est portée à l'ébullition sur un fourneau ordinaire. La vapeur qui se produit se condense dans le récipient qui plonge dans l'eau, et qu'on a soin de maintenir froid.

Les premières portions d'eau distillée sont rejetées ; celles que l'on recueille ensuite sont pures ; la distillation ne doit être arrêtée que lorsque les 4/5 environ de l'eau ont passé dans le récipient.

L'eau distillée dans des appareils en verre est quelquefois légèrement alcaline, parce que l'eau bouillante attaque le verre de mauvaise qualité et dissout des traces de soude.

Quelquefois aussi l'eau distillée contient un peu d'acide chlorhydrique, qui provient du chlorure de magnésium que la concentration décompose en magnésie et en acide chlorhydrique. On évite cette altération de l'eau en ajoutant dans l'eau soumise à la distillation une certaine quantité de chaux, qui forme avec le chlorure de magnésium de la magnésie et du chlorure de calcium, qui ne se décompose pas par l'ébullition. La chaux, ayant l'avantage d'absorber l'acide carbonique contenu dans l'eau, doit être employée en excès ; toutefois, dans la plupart des cas, on prépare l'eau distillée sans ajouter de chaux dans l'appareil distillatoire.

On distille l'eau dans les laboratoires dans une chaudière de cuivre qui porte le nom de *cucurbite*. La partie supérieure de cette espèce de cornue est mobile et se nomme *chapiteau*. Le col s'adapte à un tube recourbé qui porte le nom de *serpentin* et qui plonge dans un réfrigérant,

où l'on maintient un courant d'eau froide arrivant par la partie inférieure, tandis que l'eau chaude sort par la partie supérieure et peut servir à alimenter la cucurbite (pl 9, fig. 4).

On doit à M. Gay-Lussac un petit appareil de distillation qui peut s'appliquer non seulement à l'eau distillée, mais encore à toutes sortes de liquides (pl. 9, fig. 5).

Cet appareil se compose d'un ballon en verre A, dans lequel on introduit le liquide à distiller, communiquant avec un tube condensateur BC, qui s'engage dans un flacon D. Ce tube traverse un réfrigérant légèrement incliné EF, qui reçoit de l'eau froide par le robinet R et qui perd son eau chaude par le tube G.

Cet excellent système de condensation peut recevoir une application utile dans l'industrie.

Essai de l'eau distillée.

L'eau distillée étant employée dans toutes les recherches analytiques, il est indispensable, avant de l'appliquer aux expériences, d'en constater la pureté.

L'eau distillée, pour être considérée comme pure, ne doit pas former de précipité avec les réactifs suivants :

Les eaux de chaux, de barite, l'acétate de plomb tribasique, qui indiquent la présence de l'acide carbonique ;

Le chlorure de barium, qui précipite les sulfates ;

L'azotate d'argent, qui forme avec les chlorures un chlorure d'argent insoluble ;

L'oxalate d'ammoniaque, qui précipite les sels de chaux ;

L'acide sulfhydrique ou les sulfures, indiquant la présence des métaux ;

Le bichlorure de mercure, le chlorure d'or et le sulfate de zinc, qui précipitent les matières organiques.

L'eau distillée ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine.

D'après les observations de M. Chevreul, les eaux distillées, préparées même avec un grand soin, ne sont pas toujours pures : ainsi l'eau de Seine distillée peut contenir de l'acide carbonique, une certaine quantité d'ammoniaque et souvent une matière organique. Néanmoins, cette eau distillée convient parfaitement à toutes les opérations chimiques.

Composition des différentes eaux.

Nous terminerons l'histoire de l'eau en donnant ici quelques tableaux indiquant la composition des principales eaux, telles que les eaux de la mer, des fleuves, des sources minérales, etc.

MM. Boutron et O. Henry viennent d'achever un travail sur les eaux de Paris dans lequel ils ont indiqué les causes qui altèrent les eaux de la Seine dans sa traversée d'amont en aval de Paris, ainsi que les moyens à

employer pour éviter cette altération. Nous croyons devoir reproduire ici quelques unes des conclusions qui terminent leur mémoire.

L'eau de la Seine, un peu avant son entrée dans Paris, est déjà mélangée à celle de la Marne, et reçoit successivement l'eau fangeuse de la Bièvre, l'eau provenant des écluses du canal Saint-Martin, les eaux des bornes-fontaines, les eaux versées par de nombreuses bouches d'égouts, enfin celles qui s'écoulent dans les ruisseaux des quartiers industriels. L'eau de la Seine, très pure en amont de Paris, l'est déjà beaucoup moins quand elle est arrivée au pont Notre-Dame; cette impureté augmente encore aux pompes à feu du Gros-Caillou et de Chaillot.

L'administration municipale doit donc, si elle veut établir au quai de Conti, comme elle en a le projet, un vaste établissement hydraulique, faire construire préalablement sur les deux rives de la Seine deux grands égouts qui, partant du pont d'Austerlitz, aboutiraient au pont d'Iéna, et seraient destinés à recueillir les eaux de la Bièvre et celles de tous les égouts qui reçoivent les eaux ménagères et celles qui proviennent du lavage des voies publiques.

L'eau d'Arcueil, qui alimente plusieurs colléges et hôpitaux de la partie sud de Paris, a été de la part de MM. Henry et Boutron l'objet d'un examen particulier. Ils ont vu que l'eau puisée à Rungis, point d'origine des premières sources, renfermait une quantité de bicarbonates alcalins et calcaires presque double de celle que contient l'eau prise au château d'eau de l'Observatoire. Cette différence tient à ce qu'une partie de l'acide carbonique, qui constitue les bicarbonates à l'état de bisels solubles, venant à se dégager par suite des arrêts ou chocs successifs que l'eau éprouve pendant ce trajet de 16 kilomètres, il se dépose sur le radier de l'aqueduc ou dans les conduites une quantité de carbonate neutre de chaux insoluble qui correspond à l'acide carbonique dégagé. De là des incrustations considérables qui finiraient par obstruer totalement les conduites, si elles n'étaient pas régulièrement enlevées.

L'eau du canal de l'Ourcq, qui alimente toutes les bornes-fontaines destinées surtout à la population pauvre de Paris, a été examinée aussi par MM. Henry et Boutron. Après avoir fait l'analyse de tous les petits cours d'eau qui se jettent dans le canal, depuis la prise d'eau de Maieuil jusqu'au bassin de la Villette, MM. Boutron et Henry pensent qu'il serait utile de détourner quelques uns de ces petits affluents, dont le volume est de peu d'importance et qui ne fournissent au canal que des eaux de mauvaise qualité.

Au moyen de cette élimination les eaux du canal de l'Ourcq, que l'introduction récente du Clignon a déjà contribué à rendre plus abondantes et plus salubres, acquerront toutes les qualités des eaux potables et pourront, au besoin, être distribuées dans certaines fontaines publiques.

Eau de la Seine. Analyse de MM. Boutron et Henry.

SUBSTANCES CONTENUES DANS 1 LITRE D'EAU.	PONT D'IVRY.	PONT NOTRE-DAME.	POMPE du GROS-CAILLOU.	POMPE de CHAILLOT.
	lit.	lit.	lit.	lit.
Azote et oxigène	0,003	0,003	0,004	0,003
Acide carbonique libre	0,013	0,014	8,014	0,013
	gram.	gram.	gram.	gram.
Bicarbonate de chaux	0,132	0,174	0,229	0,230
— de magnésie	0,060	0,062	0,075	0,076
Sulfate de chaux anhydre	0,020	0,039	0,040	0,040
— de magnésie anhydre	0,010	0,017	0,027	0,030
— de soude anhydre				
Chlorure de calcium				
— de magnésium	0,010	0,025	0,032	0,032
— de sodium				
Sels de potasse	traces.	traces.	traces.	traces.
Nitrate alcalin	traces.	traces.	traces très sensibles.	traces très sensibles.
Silice, alumine, oxide de fer	0,008	0,014	0,023	0,024
Matière organique azotée	indices.	indices.	indices très sensibles.	indices très sensibles.
Poids des substances (1)	gram. 0,240	gram. 0,331	gram. 0,426	gram. 0,432

Composition de l'eau d'Arcueil, prise au château d'eau de l'Observatoire, d'après MM. Boutron et Henry.

Eau = un litre.

		lit.
Azote et oxigène		0,004
Acide carbonique libre		0,070
		gr.
Bicarbonate de chaux		0,158
— de magnésie		0,060
Sulfate de chaux anhydre		0,138
— de soude — de magnésie	anhydre	0,072
Chlorure de sodium — de calcium — de magnésium		0,081
Sels de potasse Nitrate alcalin		traces.
Silice, alumine, oxide de fer		0,018
Matière organique		trac. à peine sensibles.
		gr. 0,527

(1) Dans toutes ces analyses, les carbonates de chaux et de magnésie ont été considérés comme étant dans les eaux à l'état de bicarbonates solubles, ce qui augmente le poids de ces sels d'environ un tiers.

Eau du Puits de Grenelle.

Eau = un litre.

ANALYSE DE MM. BOUTRON ET HENRY, 1845.

Bicarbonate de chaux	0,0292
— de magnésie	0,0092
— de potasse	0,0100
Sulfate de potasse et — de soude	0,0320
Chlorure de potassium et de sodium	0,0570
Silice	0,0100
Alumine et oxide de fer	0,0020
Matière organique	traces.
	gr. 0,1494

Eau = un litre.

ANALYSE DE M. PAYEN, 1841.

Carbonate de chaux	0,0680
— de magnésie	0,0142
Bicarbonate de potasse	0,0296
Sulfate de potasse	0,0120
Chlorure de potassium	0,0109
Silice	0,0057
Substance jaune particulière	0,0002
Matière organique azotée	0,0024
	gr. 0,1430

Eau du canal de l'Ourcq, puisée à la gare circulaire de la Villette.

Eau = un litre.

Air atmosphérique, Acide carbonique libre	quant. indéterm.
	gr.
Bicarbonate de chaux	0,158
— de magnésie	0,075
Sulfate de chaux anhydre	0,080
— de soude et de magnésie anhydre	0,095
Chlorure de sodium, — de calcium, — de magnésium	0,113
Nitrate alcalin	traces.
Silice, alumine, oxide de fer	0,069
Matière organique azotée	indices sensibles.
	gr. 0,590

Analyses des différentes eaux qui se rendent à Paris, faites en 1816 par M. Colin, sous les auspices d'une Commission composée de MM. Thenard, Hallé et Tarbé.

NOMS DES EAUX.	QUANTITÉ D'EAU ANALYSÉE.	AIR CONTENU DANS CETTE EAU (1).	ACIDE CARBONIQUE contenu DANS CETTE EAU (1).	RÉSIDU PROVENANT de l'évaporation DE CETTE EAU (1).	SULFATE DE CHAUX PROVENANT DE CE RÉSIDU.	CARBONATE de chaux PROVENANT DE CE RÉSIDU.	SEL MARIN PROVENANT DE CE RÉSIDU.	SELS DÉLIQUESCENTS PROVENANT DE CE RÉSIDU.
	litres	centil.	centil.	gram.	gram.	gram.	gram.	gram.
De Belleville et Menilmontant, au regard de St-Maur.	15	36,17	29,50	24,735	17,040	3,830	0,347	3,518
Des prés Saint-Gervais, fontaine du Chaudron. . .	15	40,78	32,67	17,281	6,655	3,540	0,439	6,647
De la Beuvronne, fontaine du Ponceau, à Paris . .	15	37,94	23,17	10,999	6,728	2,386	0,000	1,885
De la Bièvre, avant son entrée dans Paris	15	35,89	19,89	9,824	3,758	2,047	0,169	1,631
De la Beuvronne.	15	34,22	32,44	8,180	3,050	3,855	0,000	1,275
D'Arcueil, fontaine du palais de l'Institut	15	36,89	32,83	6,990	2,528	2,536	0,029	1,646
De la Thérouenne.	15	34,09	26,50	4,770	0,304	3,925	0,000	0,541
Du canal de l'Ourcq (2)	15	43,93	36,32	3,781	0,257	2,993	0,114	0,417
De la Collinance.	15	32,72	12,22	3,390	0,269	2,882	0,144	0,095
De la Gergogne	15	34,72	23,78	3,276	0,221	2,703	0,129	0,223
De l'Ourcq.	15	35,39	16,83	2,887	0,202	2,362	0,115	0,208
De la Seine, sous Paris	15	36,28	12,54	2,613	0,295	1,940	0,000	0,373
De la Seine, au-dessous de la Bièvre.	15	36,28	12,54	2,426	0,761	1,494	0,000	0,171

(1) Comme les eaux ont été conservées dans des bouteilles jusqu'à ce qu'elles fussent devenues limpides, il serait possible que cette circonstance eût influé sur les quantités d'air et d'acide carbonique : ce qui tend à le faire croire, c'est que les quantités d'air, qui devraient être les mêmes probablement pour toutes les eaux, présentent des différences assez marquées.

(2) Formé par les eaux de l'Ourcq, de la Beuvronne, de la Thérouenne, de la Collinance et de la Gergogne.

Composition de l'eau de la Moselle, d'après M. Langlois.

Eau = dix litres.

Produits gazeux.	Acide carbonique	40 cent. cub.
	Oxigène	78
	Azote	155
		gr.
Produits solides.	Carbonate de chaux	0,60
	Sulfate de chaux	0,26
	Nitrate de chaux	0,05
	Chlorure de calcium	0,03
	Carbonate de magnésie	0,04
	Sulfate de magnésie	0,03
	Sulfate d'alumine	0,01
	Chlorure de potassium	0,04
	Silicate de potasse	0,02
	Chlorure de sodium	0,03
	Carbonate de fer	0,01
	Matières organiques	0,04
		gr. 1,16

Analyses de l'eau de la mer.

SUBSTANCES CONTENUES DANS 1 LITRE D'EAU.	OCÉAN ATLANTIQUE.				MER MÉDITERRANÉE.	
	Bergmann.	Marcet (1).	B. Lagrange et Vogel.	Murray.	B. Lagrange et Vogel.	Laurens.
			lit.		lit.	lit.
Acide carbonique	»	»	0,230	»	0,110	0,200
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Chlorure de sodium	32,155	26,600	26,646	21,80	26,646	27,220
Chlorure de magnésium	8,771	5,154	5,853	4,86	7,203	6,140
Sulfate de magnésie	»	»	6,465	»	6,991	7,020
Sulfate de chaux	1,039	»	0,150	»	0,150	0,150
Carbonate de chaux et de magnésie	»	»	0,200	»	0,150	0,200
Chlorure de calcium	»	1,232	»	0,78	»	»
Sulfate de soude	»	4,660	»	3,50	»	»
Potasse	»	»	»	»	»	0,010
Iode (probablement à l'état d'iodure de potassium (2)	»	»	»	»	»	quantité indéterminée.
Total.	41,965	37,646	39,314		41,140	40,740

(1) Sels supposés anhydres.

(2) L'eau de la mer contient aussi des bromures et des sels de potasse, dont la proportion n'a pas été déterminée dans les analyses dont nous donnons ici les résultats.

MM. Berthier et Puris ont soumis à l'analyse chimique les sources de Vichy et ont obtenu les résultats suivants :

Eau = un litre.

	litr.	
Acide carbonique.	1,149	
	sels secs. gr.	sels cristallisés. gr.
Carbonate de soude. . . .	3,813	10,294
— de chaux. . . .	0,285	0,285
— de magnésie . .	0,045	0,045
Chlorure de sodium. . . .	0,558	0,558
Sulfate de soude	0,279	0,631
Silice	0,045	0,045
Peroxide de fer.	0,006	0,006
	5,031	11,864

Tableau des substances contenues dans les sept sources de Vichy, d'après l'analyse de M. Longchamp.

Eau = un litre.

SUBSTANCES CONTENUES DANS LES EAUX.	SOURCES.						
	Grande grille.	Chomel.	Grand bassin.	De l'Hôpital	Des Acacias.	Lucas.	Des Célestins.
	lit.	lit.	lit.	lit.	lit.	lit.	lit.
Acide carbonique	0,475	0,499	0,534	0,494	0,649	0,540	0,562
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Carbonate de soude. . .	4,9814	4,9814	4,9814	5,0513	5,0863	5,0863	5,3240
Carbonate de chaux. . .	0,3498	0,3488	0,3429	0,5223	0,5668	0,5005	0,6103
Carbonate de magnésie .	0,0849	0,0852	0,0867	0,0952	0,0972	0,0970	0,0725
Chlorure de sodium. . .	0,5700	0,5700	0,5700	0,5426	0,5426	0,5463	0,5790
Sulfate de soude.	0,4725	0,4725	0,4725	0,4202	0,4202	0,3933	0,2754
Oxide de fer.	0,0029	0,0031	0,0066	0,0020	0,0170	0,0029	0,0059
Silice	0,0736	0,0721	0,0726	0,0478	0,0510	0,0415	0,1131
Totaux.	6,5351	6,5331	6,5327	6,6814	6,7461	6,6678	6,9802

Eau de Plombières. Analyse de Vauquelin.

Eau = un litre.

	gr.
Carbonate de soude. . . .	0,1269
Carbonate de chaux. . . .	0,0287
Sulfate de soude	0,1358
Chlorure de sodium . . .	0,0734
Silice.	0,0737
Matière animale	0,0624
	gr. 0,5009

Eaux-Bonnes (sulfureuse), département des Basses-Pyrénées. Analyse de M. O. Henry.

Eau = un litre.

Azote	traces.
	lit.
Acide carbonique	0,0064
Acide hydro-sulfurique	0,0055
	gr.
Chlorure de sodium	0,3423
Chlorure de magnésium	0,0044
Chlorure de potassium	traces.
Sulfate de chaux	0,1180
Sulfate de magnésie	0,0125
Carbonate de chaux	0,0048
Soufre	traces.
Silice et oxide de fer	0,0160
Matière organique contenant du soufre	0,1065
	gr. 0,6045

Eau de Saint-Sauveur (Hautes-Pyrénées). Analyse de M. Longchamp.

Eau = un litre.

	lit.
Azote	0,004
	gr.
Sulfure de sodium	0,025360
Sulfate de soude	0,038680
Chlorure de sodium	0,073598
Silice	0,050710
Chaux	0,001847
Magnésie	0,000242
Soude caustique	0,005201
Potasse caustique, Barégine, Ammoniaque	traces.
	gr. 0,195638

HYDRACIDES.

On donne le nom d'*hydracides* aux corps acides qui résultent de la combinaison d'un métalloïde avec l'hydrogène.

Les hydracides sont au nombre de sept et se divisent en deux classes.

La première classe comprend :

Acide chlorhydrique . . . . . HCl ;
Acide iodhydrique . . . . . HI ;
Acide bromhydrique . . . . . HBr ;
Acide fluorhydrique . . . . . HFl.

Les hydracides de cette première classe ont entre eux une grande analogie ; ils sont tous formés de volumes égaux d'hydrogène et de métalloïdes unis sans condensation ; leur équivalent est représenté par quatre volumes.

La seconde classe comprend :

Acide sulfhydrique . . . . . HS ;
Acide sélénhydrique . . . . . HSe ;
Acide tellurhydrique . . . . . HTe.

L'équivalent de ces hydracides est représenté par deux volumes.

Action des hydracides sur les bases.

Les hydracides présentent tous les caractères généraux des oxacides ; ils rougissent la couleur bleue du tournesol et neutralisent les bases les plus énergiques. Mais tandis que les oxacides s'unissent intégralement avec les bases pour former des sels, les hydracides éprouvent presque toujours une décomposition lorsqu'on les fait agir sur les oxides métalliques. Leur hydrogène se combine avec l'oxigène de la base pour former de l'eau, et leur radical produit avec le métal un composé binaire que M. Berzélius nomme *un sel haloïde*.

Exemple : $HCl + KO = KCl + HO$.

Nous examinerons ici d'une manière générale les principaux phénomènes qui accompagnent la production et la décomposition des sels haloïdes (chlorures, bromures, sulfures, etc.).

Lorsqu'on dirige un courant de gaz acide chlorhydrique sur de la baryte caustique, il s'établit entre ces deux corps une réaction énergique, et il se produit du chlorure de barium et de l'eau : $HCl + BaO = BaCl + HO$.

On observe une réaction semblable en substituant à l'acide chlorhydrique et à la baryte d'autres hydracides et d'autres oxides. Ainsi, l'acide sulfhydrique et l'oxide de plomb donnent de l'eau et du sulfure de plomb : $HS + PbO = HO + PbS$.

Lorsqu'on fait réagir un hydracide sur une base anhydre, et que l'on voit de l'eau se dégager, il ne peut rester aucun doute sur la constitution du composé qui s'est produit ; il est évident que ce composé ne peut être assimilé à un oxisel, puisqu'il ne contient pas les éléments de l'hydracide et de la base, et qu'il est formé par la combinaison du métal avec le radical de l'hydracide.

Mais lorsqu'un hydracide agit sur une base en présence de l'eau, et que le corps résultant de cette combinaison est soluble dans l'eau, on peut se demander s'il se forme dans ce cas de l'eau et un composé binaire, ou bien une combinaison intégrale de l'hydracide avec la base.

Ainsi, un hydracide, dont le radical est représenté par R, ayant pour formule HR, et une base étant représentée par MO, se formera-t-il dans la réaction de ces deux corps l'un sur l'autre MO, HR, ou MR + HO?

Cette question a été longtemps indécise et n'est pas encore entièrement résolue. Nous adopterons l'opinion de M. Chevreul, qui croit que les deux suppositions sont également vraies, c'est-à-dire qu'un hydracide, l'acide chlorhydrique, par exemple, peut, suivant la nature de la base, former un chlorure ou un chlorhydrate.

Dans un grand nombre de cas, les chlorures paraissent rester, en présence de l'eau, à l'état de chlorure, sans se transformer en chlorhydrate.

Ainsi, lorsqu'on met du sel marin en contact avec la quantité d'eau théorique HO qui serait suffisante pour transformer le sel marin en

chlorhydrate de soude NaO, HCl, une partie du sel se dissout et on observe seulement un faible abaissement de température.

Si le sel se fût combiné à l'eau pour former un chlorhydrate de soude, on eût constaté une production de chaleur qui accompagne toute combinaison chimique.

L'expérience démontre qu'une dissolution de sel marin, soumise à une évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux anhydres de sel qui sont formés par la combinaison d'un équivalent de chlore et d'un équivalent de sodium; ce sel ne contient donc ni hydrogène ni oxigène.

Les faits précédents semblent donc démontrer que ce sel marin Na Cl s'est dissous dans l'eau à l'état de chlorure de sodium, sans se transformer en chlorhydrate, et que par l'évaporation le sel s'est déposé en conservant la composition qu'il avait avant de se dissoudre. Dans la théorie des chlorhydrates, il faudrait supposer que le sel marin s'est transformé à la température ordinaire en chlorhydrate, et qu'à *la même température* ce sel s'est déshydraté au moment de sa cristallisation pour se changer en chlorure; ce qui paraît presque inadmissible.

Le fait suivant nous semble aussi devoir s'interpréter plus facilement dans la théorie des chlorures que dans celle des chlorhydrates.

Si le bichlorure de mercure (HgCl), en se dissolvant dans l'eau, se transformait en chlorhydrate de mercure (HgO, HCl), la dissolution de ce sel devrait, d'après les règles établies par Berthollet, dégager facilement de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique. Mais l'expérience démontre que cette décomposition est difficile et lente; la lenteur même avec laquelle elle s'accomplit semble démontrer que l'acide chlorhydrique ne préexiste pas dans la dissolution, mais qu'il prend naissance par l'intervention de l'acide sulfurique, et que par conséquent le chlorure de mercure se dissout dans l'eau à l'état de chlorure, et qu'il ne se transforme pas en chlorhydrate.

Certains cyanures paraissent aussi se dissoudre dans l'eau sans se transformer en cyanhydrates. Ainsi, le cyanure de mercure en dissolution dans l'eau ne laisse pas précipiter d'oxide de mercure lorsqu'on le traite par la potasse, ce qui semble indiquer que le cyanure ne s'est pas transformé en cyanhydrate de mercure, puisque, d'après les lois de Berthollet, la potasse, ajoutée dans une dissolution de ce sel, devrait déterminer la précipitation de l'oxide de mercure.

Les sels haloïdes, tels que les chlorures, les iodures, les bromures, les fluorures, les sulfures, peuvent donc, dans un grand nombre de cas, se dissoudre intégralement dans l'eau sans éprouver de décomposition.

Mais dans quelques cas aussi les hydracides peuvent se combiner intégralement aux bases; l'acide chlorhydrique, par exemple, peut former avec les bases des chlorhydrates, et certains chlorures se transforment au contact de l'eau en chlorhydrates. Ainsi, les chlorures de magnésium

et d'aluminium, qui développent une température élevée quand on les met en contact avec l'eau, et dont les dissolutions sont décomposées facilement par l'évaporation en produisant de l'acide chlorhydrique, nous paraissent se transformer en chlorhydrates lorsqu'on les dissout dans l'eau.

Nous admettons également avec M. Chevreul que le sesquichlorure de chrome anhydre, corps de couleur rose, qui devient vert en se dissolvant dans l'eau, se transforme en chlorhydrate de sesqui-oxide de chrome en prenant la teinte verte caractéristique des sels de sesqui-oxide de chrome.

En résumé : Quand un hydracide et une base anhydre réagissent l'un sur l'autre, il se forme de l'eau et un composé binaire.

Lorsque la réaction de l'acide et de la base se détermine en présence de l'eau, le plus souvent il paraît se produire encore un composé binaire.

Mais il peut arriver aussi que l'hydracide se combine intégralement avec la base; ce cas paraît être le plus rare.

Les propriétés générales des hydracides que nous allons examiner maintenant, prouvent du reste que leurs réactions et leur mode de production s'expliquent avec la même facilité *dans la théorie des chlorures* que *dans celle des chlorhydrates.*

ACIDE CHLORHYDRIQUE. HCl.

L'acide chlorhydrique a été nommé pendant longtemps *acide marin*, *acide muriatique*, *acide hydrochlorique*.

Propriétés.

Cet acide est gazeux et incolore ; il répand à l'air humide des fumées blanches; son odeur est irritante. Il excite la toux lorsqu'il est introduit dans les voies aériennes; sa densité est de 1,2474. Il n'est pas permanent. A + 10°, sous la pression de 40 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore d'une densité de 1,27. Selon M. Faraday, ce gaz se liquéfie sous la pression d'une seule atmosphère, lorsqu'on le soumet au froid très intense que l'on produit en plaçant sous la machine pneumatique un mélange d'acide carbonique solide et d'éther : le gaz chlorhydrique n'a pu être solidifié. Ce gaz est impropre à la combustion, très soluble dans l'eau, qui peut, à la température de 0°, en dissoudre environ 480 fois son volume. La dissolution du gaz chlorhydrique se fait avec une telle rapidité que lorsqu'on met en contact avec l'eau une cloche remplie de ce gaz, la colonne de liquide qui s'introduit dans la cloche en détermine ordinairement la rupture. La présence de la plus petite quantité d'air retarde beaucoup la rapidité de cette absorption. Une dissolution d'acide chlorhydrique saturée à la température de 0° a pour densité 1,2109 et contient six équivalents d'eau. Lorsqu'on abandonne cette dissolution à l'air, elle répand d'épaisses fumées blanches, perd une partie de l'acide qu'elle

contient, et se transforme en un hydrate qui a pour formule HCl, 12HO.

D'après M. Bineau, cet hydrate a pour densité 1,128 à 14° et entre en ébullition à 106° sous la pression de 0m,76. Une dissolution d'acide chlorhydrique soumise à la distillation perd d'abord une grande quantité de gaz, bientôt son point d'ébullition devient constant et se fixe à 110°; la densité de ce nouvel hydrate est de 1,094 et sa formule HCl, 16HO.

Il existe donc trois hydrates d'acide chlorhydrique :

HCl, 6HO
HCl, 12HO
HCl, 16HO

La table suivante permet d'évaluer la force d'un acide chlorhydrique du commerce d'après sa densité.

Densité.	Acide chlorhydrique p. 100.	Densité.	Acide chlorhydrique p. 100.	Densité.	Acide chlorhydrique p. 100.
1,21	42,43	1,14	28,28	1,07	14,14
1,20	40,80	1,13	26,26	1,06	12,12
1,19	38,38	1,12	24,24	1,05	10,10
1,18	36,36	1,11	22,22	1,04	8,08
1,17	34,34	1,10	20,20	1,03	6,06
1,16	32,32	1,09	18,18	1,02	4,04
1,15	30,30	1,08	16,16	1,01	2,02

L'acide chlorhydrique noircit les matières organiques et les détruit rapidement. Il n'agit pas, en général, sur les métalloïdes; plusieurs métaux, tels que le potassium, le fer, l'étain, etc., le décomposent en se combinant avec le chlore et dégagent l'hydrogène. La grande facilité avec laquelle l'acide chlorhydrique est décomposé à froid par le fer et le zinc, le fait quelquefois employer à la préparation de l'hydrogène.

L'acide chlorhydrique, à une température élevée, est décomposé par l'argent.

L'acide chlorhydrique se combine avec tous les oxides en produisant de l'eau et des chlorures : $HCl + MO = MCl + HO$.

Synthèse et analyse de l'acide chlorhydrique.

On détermine la composition de l'acide chlorhydrique, en introduisant dans deux flacons d'égale capacité, A et B, communiquant entre eux par leur col, des volumes égaux de chlore et d'hydrogène (pl. 9, fig. 7). On expose le système à la lumière diffuse; les deux gaz se combinent graduellement et se transforment en acide chlorhydrique. En ouvrant l'appareil sous le mercure, on reconnaît que le volume gazeux n'a pas changé, car le mercure ne pénètre pas dans les flacons. Cette première expérience prouve que l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, sans condensation.

Pour faire l'analyse du gaz chlorhydrique avec une entière exactitude, on le décompose par du potassium, qui s'empare du chlore et laisse l'hydrogène.

Si l'on introduit dans une cloche courbe 100 volumes de gaz chlorhydrique et qu'on y fasse passer un petit fragment de potassium, la réaction se détermine souvent à la température ordinaire; on l'active beaucoup en chauffant; le volume diminue de moitié et se trouve ramené à 50 parties; le résidu que l'on obtient est de l'hydrogène parfaitement pur.

100 volumes de gaz chlorhydrique contiennent donc 50 volumes d'hydrogène; ou bien un volume d'acide chlorhydrique contient 1/2 volume d'hydrogène.

Si maintenant on retranche de la densité de l'acide chlorhydrique la demi-densité de l'hydrogène, on obtient un nombre qui représente exactement la demi-densité du chlore. En d'autres termes, la densité de l'acide chlorhydrique se compose de la demi-densité de l'hydrogène et de la demi-densité du chlore. En effet, la densité de l'acide chlorhydrique trouvée directement par l'expérience est exprimée par le nombre 1,2474; en ajoutant à la demi-densité de l'hydrogène 0,0347, la demi-densité du chlore 1,2107, on a pour somme 1,2454, nombre qui se confond presque avec celui qui exprime la densité de l'acide chlorhydrique.

On voit donc que cet acide est formé de volumes égaux d'hydrogène et de chlore unis sans condensation.

On détermine avec la même facilité l'équivalent de l'acide chlorhydrique. L'expérience montre que pour neutraliser une quantité de potasse contenant 100 parties d'oxigène, c'est-à-dire une quantité représentée par la formule KO, ou en poids par 589,30, il faut employer exactement 455,70 d'acide chlorhydrique supposé pur et sec. Or cette quantité d'acide se compose d'un équivalent de chlore = 443,20 et d'un équivalent d'hydrogène = 12,50, et correspond à la formule HCl.

L'hydrogène et le chlore étant unis sans condensation dans l'acide chlorhydrique, et chacun des équivalents de ces deux corps simples étant représenté par deux volumes, il en résulte que l'équivalent de l'acide chlorhydrique correspond à 4 volumes de gaz.

Cet équivalent se déduit aussi de la constitution du chlorhydrate d'ammoniaque, dans lequel un équivalent d'ammoniaque (ou 4 volumes) est saturé par quatre volumes de gaz chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique étant formé de 12,50 d'hydrogène et de 443,20 de chlore, on fixe ensuite, par une simple proportion, la composition en centièmes de cet acide, et l'on trouve :

Chlore. . . .	= 97,25
Hydrogène. .	= 2,75
	100,00

Préparation de l'acide chlorhydrique.

On prépare l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin, chlorure de sodium, par de l'acide sulfurique hydraté; la réaction est représentée par la formule suivante :

$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

On introduit dans un petit ballon en verre quelques grammes de sel marin; on adapte au ballon un tube à recueillir les gaz et l'on y verse de l'acide sulfurique monohydraté. La réaction se détermine d'abord à froid; on l'active ensuite au moyen de quelques charbons. On emploie dans cette préparation du sel marin fondu et réduit en fragments d'une certaine grosseur. Si l'on faisait réagir de l'acide sulfurique concentré sur du sel marin cristallisé et très divisé, il se produirait au moment même où l'on verserait l'acide sulfurique une effervescence très vive, qui ferait monter le mélange jusque dans les tubes à dégagement.

L'acide chlorhydrique, étant très soluble dans l'eau, ne peut être recueilli que sur le mercure, qui n'exerce sur lui aucune action.

Nous indiquerons ici les précautions à prendre pour préparer l'acide chlorhydrique pur.

Au moment du contact du sel avec l'acide sulfurique, le gaz chlorhydrique se mélange d'abord avec l'air contenu dans le ballon; aussi n'obtient-on pendant les premiers moments de la réaction qu'un mélange d'air et d'acide chlorhydrique. Une certaine quantité d'air peut aussi se trouver dans les éprouvettes destinées à recueillir l'acide chlorhydrique. En effet, une éprouvette que l'on remplit de mercure contient toujours, quelque soin que l'on prenne pour la purger d'air, des bulles d'air imperceptibles qui sont retenues entre le mercure et les parois de l'éprouvette. On évite que le gaz chlorhydrique ne reste mêlé avec l'air atmosphérique en le produisant dans un ballon assez petit pour que l'air puisse en être chassé rapidement. On laisse ensuite perdre sans le recueillir une quantité d'acide chlorhydrique assez considérable, et qui peut être évaluée à 10 ou 12 fois le volume du ballon dans lequel le gaz se produit; le gaz est reçu de temps en temps dans de petites éprouvettes d'essai et mis ensuite en contact avec l'eau. On ne commence à le recueillir définitivement que lorsqu'on reconnaît qu'il se dissout dans l'eau sans laisser de résidu.

On enlève l'air qui adhère aux parois des éprouvettes en les remplissant de mercure. On y fait passer de l'acide chlorhydrique que l'on perd dans l'atmosphère en les renversant dans la cuve à mercure sans mettre leur ouverture en contact avec l'air. La même éprouvette est soumise plusieurs fois à cette opération. L'acide chlorhydrique étant soluble dans l'eau et l'air y étant insoluble, on peut reconnaître facilement la quantité d'air qui se trouve mêlée à l'acide chlorhydrique. Si l'on met, en effet, les

éprouvettes pleines de gaz en contact avec une petite quantité d'eau, la partie non dissoute représente la quantité d'air qui se trouve dans le mélange gazeux : en essayant ainsi successivement le gaz chlorhydrique qui sort d'un ballon, on reconnaît qu'il faut recueillir jusqu'à sept ou huit éprouvettes pour que le gaz se dissolve sans laisser de résidu.

Cette expérience est faite ordinairement dans les cours de chimie, afin de démontrer que pour préparer un gaz pur, il est indispensable d'en laisser perdre une grande quantité avant de le recueillir définitivement, et qu'il faut aussi laver les éprouvettes avec le gaz même que l'on se propose de recueillir.

Acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau.

L'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau, qui est appelé souvent acide chlorhydrique liquide, s'obtient dans les laboratoires au moyen de l'appareil de Wolf, qui sert à la préparation de presque toutes les dissolutions de gaz dans l'eau (pl. 9, fig. 6). Cet appareil se compose d'un ballon A, communiquant avec une série de flacons condensateurs B, C, D. Le liquide du premier flacon n'est jamais pur, il contient toujours des chlorures volatils et de l'acide sulfurique qui ont été entraînés dans la réaction ; mais l'acide chlorhydrique liquide contenu dans les flacons C et D est ordinairement pur.

Six parties de sel marin sec exigent environ cinq parties d'acide sulfurique pour être décomposées. L'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique augmente de volume; on ne doit donc pas remplir entièrement les flacons d'eau en commençant l'opération.

On prépare dans les arts l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique dans des fours ou dans des cylindres. L'acide chlorhydrique qui se dégage est condensé dans une série de grandes bouteilles en grès communiquant avec une cheminée dont le tirage est énergique (pl. 10, fig 1 et 2). La décomposition du sel marin par l'acide sulfurique ne sera examinée avec détail qu'en traitant de la fabrication de la soude artificielle.

Pour retirer l'acide chlorhydrique pur de l'acide chlorhydrique du commerce, on fait arriver lentement de l'acide sulfurique monohydraté dans de l'acide chlorhydrique ordinaire; l'acide sulfurique se combine avec l'eau et dégage du gaz chlorhydrique qui vient se dissoudre dans une série de flacons de Wolf. On emploie l'appareil suivant (pl. 9, fig. 8): A représente un ballon de deux ou trois litres dans lequel on introduit de l'acide chlorhydrique du commerce ; le ballon porte un bouchon percé de deux trous ; dans l'un se trouve un tube à dégagement E qui amène le gaz dans les flacons C, F, D ; l'autre reçoit un large tube à entonnoir B, plongeant dans l'acide chlorhydrique, effilé à l'extrémité G. Ce tube sert à introduire l'acide sulfurique : la réaction se détermine rapide-

ment à froid, et l'acide sulfurique ne doit être ajouté que très lentement.

L'acide chlorhydrique du commerce (acide muriatique) n'est pas pur; il contient ordinairement tous les sels qui se trouvent dans l'eau commune employée pour la dissolution du gaz chlorhydrique, et en outre de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, du perchlorure de fer, et quelquefois de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique.

L'acide sulfureux qui existe en quantité très notable dans l'acide chlorhydrique du commerce, provient ordinairement de la réaction de l'acide sulfurique sur les matières goudronneuses et sur le charbon; ces matières doivent, d'après les règlements administratifs, être mêlées au sel marin destiné à la fabrication de la soude, afin que ce sel, qui n'a pas acquitté les droits, ne puisse être livré à la consommation.

L'acide sulfureux peut provenir aussi du bisulfate de soude qui se forme dans la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin. Ce bisulfate en se décomposant par la chaleur produit du sulfate neutre de soude, de l'acide sulfureux, de l'oxigène et de l'acide sulfurique anhydre.

On constate facilement la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce en étendant d'eau une petite quantité de cet acide et en y versant un excès de chlorure de barium: ce réactif précipite d'abord à l'état de sulfate de barite l'acide sulfurique qui existe dans l'acide chlorhydrique; ce précipité est séparé de la liqueur au moyen du filtre. On verse dans le liquide filtré de l'acide azotique et on porte la liqueur à l'ébullition : l'acide sulfureux s'oxide aux dépens de l'acide azotique, et se change en acide sulfurique. Le sel de barite que contient la liqueur forme un précipité blanc de sulfate de barite dont la quantité permet d'apprécier la proportion même de l'acide sulfureux contenu dans l'acide chlorhydrique.

On reconnaît aussi la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce au moyen du caméléon (manganate de potasse).

Quand l'acide chlorhydrique contient de l'acide sulfureux, en l'étendant d'eau et en y versant quelques gouttes de caméléon, on voit la teinte verte de ce corps disparaître aussitôt : si l'acide chlorhydrique ne contient pas d'acide sulfureux le caméléon prend une teinte rouge qui persiste pendant un certain temps.

Pour enlever l'acide sulfureux tenu en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on emploie le chlore qui transforme rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique, comme l'indique l'équation suivante :

$$SO^2 + HO + Cl = HCl + SO^3.$$

On sépare ensuite l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique par une distillation ménagée. Le premier acide passe à la distillation, tandis que l'acide sulfurique reste dans la cornue.

M. Gay-Lussac a proposé, au lieu d'introduire directement le chlore

dans l'acide chlorhydrique, d'agiter cet acide avec une petite quantité de bi-oxide de manganèse en poudre très fine. Il se forme, par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxide de manganèse, du chlore qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. Pour reconnaître le moment où le chlore est en excès, on essaye de temps en temps l'acide en le mettant en contact avec une dissolution sulfurique d'indigo. La disparition de la couleur bleue indique que le chlore est en excès et que l'acide sulfureux se trouve transformé complétement en acide sulfurique. On enlève la petite quantité de chlore qui reste dans l'acide chlorhydrique en chauffant légèrement cet acide; le chlore se dégage aussitôt, et se trouve dans les premières parties distillées que l'on doit mettre de côté tant qu'elles décolorent l'indigo. Le récipient destiné à recevoir l'acide chlorhydrique doit contenir une certaine quantité d'eau; on sait, en effet, que cet acide se décompose par la distillation en acide chlorhydrique gazeux qui se dégage d'abord et en acide plus aqueux qui ne distille qu'en second lieu; l'eau que l'on ajoute est donc destinée à absorber le gaz chlorhydrique. En distillant avec lenteur l'acide chlorhydrique, le perchlorure de fer reste dans la cornue et ne se trouve pas entraîné par les vapeurs acides.

L'acide chlorhydrique ainsi préparé ne contient plus d'acide sulfurique, d'acide sulfureux, ni de chlorure de fer, mais il peut retenir encore de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique lorsqu'on l'a préparé en décomposant le sel marin par de l'acide sulfurique fabriqué avec des pyrites arsénifères. On le débarrasse des acides arsénieux ou arsénique en le distillant avec quelques millièmes de sulfure de barium. Il se forme du sulfure d'arsenic qui reste dans le vase distillatoire. Cette addition peut être faite immédiatement après celle du bi-oxide de manganèse.

Usages de l'acide chlorhydrique.

Les usages de l'acide chlorhydrique sont nombreux et importants. Cet acide employé comme réactif sert à reconnaître les sels d'argent, de protoxide de mercure, de plomb, à décomposer les carbonates, les sulfures, à reconnaître et à doser l'ammoniaque, etc.

Il sert dans les arts pour la préparation du chlore, des chlorures décolorants, et l'extraction de la gélatine des os, etc., etc. On l'emploie directement ou mêlé à l'acide azotique pour dissoudre un grand nombre de métaux ou d'alliages et préparer ainsi les chlorures métalliques.

ACIDE BROMHYDRIQUE. HBr.

Propriétés.

L'acide bromhydrique est un gaz incolore; son odeur est piquante, comme celle de l'acide chlorhydrique. Il présente la plupart des propriétés chimiques de cet acide; sa densité est de 2,731. Il est aussi soluble

dans l'eau que l'acide chlorhydrique; cette dissolution a pour densité 1,3. M. Faraday, en soumettant récemment l'acide bromhydrique à un froid considérable, a pu le liquéfier et même le solidifier.

Si l'on fait arriver une bulle de chlore dans de l'acide bromhydrique gazeux ou en dissolution dans l'eau, on voit immédiatement l'acide bromhydrique donner naissance à du brome bien reconnaissable à sa couleur orangée; il se forme en même temps de l'acide chlorhydrique. Cette expérience démontre que l'hydrogène a plus d'affinité pour le chlore que pour le brome.

Une dissolution d'acide bromhydrique abandonnée à l'air se décompose et prend une coloration brune; on admet dans ce cas que l'oxigène de l'air se combine avec l'hydrogène de l'hydracide pour former de l'eau, et que le brome isolé reste en dissolution à la faveur de l'acide bromhydrique qui n'est pas décomposé et donne à la liqueur une teinte brune.

L'acide bromhydrique se combine directement avec l'hydrogène phosphoré et forme un composé solide qui cristallise en cubes.

Composition.

L'acide bromhydrique peut être analysé par la même méthode que l'acide chlorhydrique.

En faisant réagir sur un volume connu de gaz bromhydrique un fragment de potassium, on reconnaît que le volume du gaz diminue de moitié, et que le résidu est de l'hydrogène pur.

Si l'on retranche de la densité de l'acide bromhydrique la demi-densité de l'hydrogène, le reste indique la quantité de brome qui se trouve combinée à un demi-volume d'hydrogène pour former un volume d'acide bromhydrique. Cette différence représente sensiblement la moitié de la densité de la vapeur de brome, telle que l'a donnée l'expérience directe.

L'acide bromhydrique est donc formé de volumes égaux d'hydrogène et de vapeur de brome unis sans condensation.

On sait qu'il faut 4 volumes de cet hydracide pour neutraliser 4 volumes de gaz ammoniac ou une quantité de base contenant 100 d'oxigène, par exemple, 589,30 de potasse. On peut conclure de là que l'équivalent même de l'acide bromhydrique est représenté par 4 volumes. Cette composition correspond à la formule HBr. 4 volumes d'acide bromhydrique ou 1 équivalent, sont donc formés de 2 volumes d'hydrogène ou 1 équivalent, et de 2 volumes de vapeur de brome ou 1 équivalent.

L'équivalent du brome, c'est-à-dire la quantité de brome qui est unie à un équivalent d'hydrogène 12,50 pour former l'acide bromhydrique, est de 999,62 ou sensiblement de 1000, d'après les expériences récentes de M. Marignac.

L'acide bromhydrique étant formé de 1000 de brome et de 12,50 d'hy-

drogène, on en déduit la composition centésimale de l'acide bromhydrique par une simple proportion; on trouve ainsi :

Brome.	98,78
Hydrogène. . .	1,22
	100,00

Préparation.

Le brome a moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore. Lorsqu'on expose à l'action des rayons solaires un mélange de vapeur de brome et d'hydrogène, il ne se produit pas d'acide bromhydrique. Cet acide ne se forme directement, d'après M. Balard, que lorsqu'on fait passer dans un tube de porcelaine rouge de la vapeur de brome et de l'hydrogène.

Il semblerait que le mode de préparation le plus simple de l'acide bromhydrique dût consister à traiter le bromure de sodium par l'acide sulfurique, puisqu'il est constant qu'il se produit de l'acide bromhydrique dans la réaction de l'acide sulfurique sur un bromure; mais il se forme aussi du brome et de l'acide sulfureux, comme l'expriment les deux formules suivantes :

$$NaBr + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HBr.$$
$$NaBr + 2SO^3,HO = Br + SO^2 + 2HO + NaO,SO^3.$$

Il devient alors difficile de séparer l'acide bromhydrique de l'acide sulfureux et du brome.

On obtient de l'acide bromhydrique pur en combinant d'abord le brome au phosphore. On produit ainsi un bromure de phosphore ayant pour formule $PhBr^3$; ce corps est décomposé par l'eau et donne de l'acide bromhydrique et de l'acide phosphoreux : $PhBr^3 + 3HO = PhO^3 + 3HBr$.

La préparation de ce bromure de phosphore demande de grandes précautions; dans la réaction du brome sur le phosphore, il se produit souvent une explosion qui détermine la rupture des vases dans lesquels la combinaison s'opère.

L'appareil représenté (pl. 9, fig. 9) permet de préparer l'acide bromhydrique sans aucun danger. Cet appareil se compose d'un tube en verre AB auquel est adapté un tube à dégagement qui s'engage sous une cloche C remplie de mercure.

On introduit en A quelques grammes de brome, on place en B plusieurs petits fragments de phosphore humide qui sont séparés les uns des autres par du verre concassé. On chauffe lentement au moyen d'une lampe à alcool la partie du tube A; la vapeur de brome réagit sur le phosphore en présence de l'eau et produit de l'acide phosphoreux, et de l'acide bromhydrique qui se dégage.

On peut encore préparer l'acide bromhydrique en traitant certaines substances organiques, comme la naphtaline, par du brome qui forme avec une partie de leur hydrogène de l'acide bromhydrique. Cette observation est due à M. Laurent.

ACIDE IODHYDRIQUE. HI.

Propriétés.

L'acide iodhydrique, dont on doit la découverte à M. Gay-Lussac, est un gaz incolore, fumant à l'air, d'une odeur forte et irritante, d'une densité de 4,433; il est aussi soluble dans l'eau que les acides chlorhydrique et bromhydrique avec lesquels il a une grande analogie; sa dissolution soumise à l'ébullition laisse dégager beaucoup de gaz iodhydrique, et distille ensuite intégralement à 128° lorsque sa densité est de 1,07.

Le gaz acide iodhydrique n'est pas altéré par l'air sec; mais en présence de l'eau et de l'air, il se décompose graduellement : l'oxigène s'unit à l'hydrogène de cet acide pour former de l'eau, et l'iode devient libre. Une dissolution d'acide iodhydrique, abandonnée à elle-même dans un vase mal fermé, se colore rapidement en brun; cette teinte disparaît ensuite peu à peu et la liqueur ne présente plus qu'une couleur jaunâtre à peine sensible. Dans ce cas, l'iode se sépare de la dissolution, et cristallise souvent en octaèdres volumineux d'une grande régularité. La coloration brune résulte de la propriété que possède l'iode d'être soluble dans l'acide iodhydrique. La décoloration est due à l'action subséquente de l'oxigène sur l'acide iodhydrique : $HI, I + O = HO + 2I$.

L'acide iodhydrique est décomposé par une chaleur rouge en iode et en hydrogène, mais quelque intense que soit la chaleur, une partie de cet acide échappe toujours à la décomposition. Le chlore et le brome décomposent l'acide iodhydrique en s'emparant de son hydrogène, et mettent tout l'iode en liberté. Le mercure, au contraire, s'empare de l'iode et élimine l'hydrogène de cet acide. Ces diverses réactions indiquent que l'affinité de l'iode pour l'hydrogène est moindre que celle du chlore et du brome. L'affinité de l'iode pour l'oxigène paraît être, au contraire, plus considérable que celle du brome et du chlore pour l'oxigène; en effet, l'iode chasse le chlore du chlorate de potasse et produit de l'iodate de potasse.

L'acide iodhydrique, soumis à un froid très vif, a été liquéfié et solidifié par M. Faraday. L'acide solide est incolore, transparent et présente l'aspect de la glace.

L'acide azotique, l'acide sulfureux et le sulfate de protoxide de fer décomposent l'acide iodhydrique et donnent un dépôt d'iode. La plupart des métaux s'emparent de l'iode contenu dans l'acide iodhydrique et dégagent son hydrogène.

Composition.

La composition de l'acide iodhydrique correspond à celle des deux hydracides précédents.

Ainsi, la demi-densité de l'hydrogène et la demi-densité de la vapeur d'iode représentent la densité de l'acide iodhydrique ; en effet :

0,0347 = ½ densité de l'hydrogène.
4,3580 = ½ densité de vapeur d'iode.

4,3927

Ce nombre 4,3927 se rapproche beaucoup, comme on le voit, du nombre 4,443 obtenu directement pour la densité de l'acide iodhydrique.

La proportion suivante donne la quantité d'hydrogène contenue dans 100 d'acide iodhydrique :

$$4{,}3927 : 0{,}0347 :: 100 : x = 0{,}78.$$

Cent parties d'acide iodhydrique sont donc formées de 99,22 d'iode et de 0,78 d'hydrogène. On remarquera combien est grande la différence qui existe dans les proportions pondérales de deux éléments qui entrent cependant à volumes égaux dans une combinaison.

On déduit de la composition précédente l'équivalent de l'iode, qui représente la quantité d'iode se combinant à 12,50 d'hydrogène pour former l'acide iodhydrique : on trouve que cet équivalent est 1586.

L'équivalent de l'acide iodhydrique devient alors 1586 + 12,50 = 1598,5.

Cette quantité sature un équivalent de base et représente 4 volumes d'acide iodhydrique.

Préparation.

On ne peut préparer l'acide iodhydrique en traitant l'iodure de sodium par l'acide sulfurique, parce qu'il se formerait dans ce cas un mélange d'acide iodhydrique et d'acide sulfureux.

M. Gay-Lussac a obtenu cet acide en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore, qui se transforme en acide phosphoreux et en acide iodhydrique : $PhI^3 + 3HO = 3HI + PhO^3$. La réaction de l'iode sur le phosphore étant très vive, la préparation de l'iodure de phosphore présente quelques dangers : aussi dispose-t-on l'expérience de telle sorte que la combinaison se fasse lentement et que la vapeur seule d'iode agisse sur le phosphore humide.

L'expérience se fait dans un tube de verre étroit, bouché à une de ses extrémités et portant à l'autre un tube à dégagement : on y place des couches alternatives de phosphore humide, de verre pilé et d'iode. On chauffe légèrement, afin de déterminer la réaction. L'iodure de phosphore ne se produit ainsi qu'en petite quantité à la fois et se trouve décomposé im-

médiatement par l'eau. L'acide iodhydrique qui se dégage ne peut être recueilli ni sur le mercure qui le décompose, ni sur l'eau qui le dissout. On doit donc, comme pour le chlore gazeux, le faire arriver dans des flacons remplis d'air sec; l'acide iodhydrique étant plus lourd que l'air le déplace peu à peu et finit par remplir complétement les flacons.

Les proportions employées dans les laboratoires pour faire l'acide iodhydrique sont 1 gr. de phosphore et 8 gr. d'iode, on n'ajoute que la quantité d'eau nécessaire pour humecter le verre qui sépare le phosphore de l'iode; si l'on dépassait les proportions de phosphore que nous venons d'indiquer, on produirait de l'hydrogène phosphoré qui se combinerait avec l'acide iodhydrique pour former un corps volatil, cristallisant en cubes parfaitement définis, qui a reçu le nom d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, et qui a pour formule PhH^3, HI.

D'après F. d'Arcet, on peut encore préparer l'acide iodhydrique en faisant chauffer dans un petit ballon des poids égaux d'iode et d'acide hypophosphoreux.

Préparation de l'acide iodhydrique liquide.

On obtient l'acide iodhydrique liquide en saturant de l'eau avec le gaz obtenu par les méthodes précédentes. Mais on prépare cette dissolution avec plus de facilité en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension de l'iode très divisé. L'iode décompose l'acide sulfhydrique, s'empare de son hydrogène pour former de l'acide iodhydrique, et produit un dépôt de soufre : $I + HS = S + HI$.

L'opération est terminée quand tout l'iode a été transformé en acide iodhydrique. On chasse alors l'excès d'acide sulfhydrique qui se trouve dans la liqueur en faisant bouillir la dissolution pendant quelques instants.

ACIDE FLUORHYDRIQUE. HFl.

Le composé que les minéralogistes ont décrit sous le nom de *spath fluor* a été considéré pour la première fois par M. Ampère comme une combinaison de fluor et de calcium, analogue au chlorure, au bromure et à l'iodure de calcium.

On donne le nom d'acide *fluorhydrique* ou *phtorhydrique* à l'acide qui se produit dans l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium.

Propriétés.

L'acide fluorhydrique est liquide, répand à l'air des fumées épaisses, entre en ébullition vers 20°; sa densité est de 1,06.

Une goutte de cet acide que l'on jette dans l'eau s'y dissout en faisant entendre un sifflement comparable à celui que produirait un fer rouge plongé dans l'eau.

L'acide fluorhydrique concentré est un des corps les plus corrosifs que l'on connaisse : une petite quantité de cet acide qui tombe sur la peau produit au bout de quelque temps une ampoule douloureuse suivie d'accès de fièvre ; la cicatrisation de cette brûlure est toujours très lente.

Les métalloïdes sont en général sans action sur l'acide fluorhydrique. Tous les métaux, excepté l'or, le platine et le plomb, décomposent l'acide fluorhydrique, s'emparent du fluor et dégagent l'hydrogène.

La réaction la plus remarquable de l'acide fluorhydrique est celle qu'il exerce sur la silice ou sur les substances qui en contiennent. A la température ordinaire, l'acide fluorhydrique réagit sur la silice pour former de l'eau et un corps gazeux qui a reçu le nom de *Fluorure de silicium* ou *Acide fluosilicique*. C'est sur la réaction de l'acide fluorhydrique sur la silice qu'est fondée la gravure sur verre par l'acide fluorhydrique. En recouvrant une lame de verre d'une couche de cire, qu'on enlève à certains endroits avec un instrument d'acier, puis en appliquant sur le verre de l'acide fluorhydrique étendu, les parties de verre qui ont été mises à découvert se trouvent profondément corrodées par l'action de l'acide fluorhydrique. On emploie quelquefois, dans la gravure sur verre, au lieu d'acide fluorhydrique en dissolution, la vapeur de cet acide. On place la lame de verre au-dessus d'une boîte en plomb qui contient un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique et qui dégage de l'acide fluorhydrique gazeux. On utilise souvent dans l'analyse l'action de l'acide fluorhydrique sur les substances siliceuses pour attaquer les silicates qui résistent à l'action de presque tous les acides.

M. Louyet à découvert récemment certains faits qui se rattachent à l'histoire de l'acide fluorhydrique.

D'après ce chimiste, l'acide liquide que l'on avait considéré jusqu'à présent comme un acide anhydre est un hydrate. Cet acide, distillé sur de l'acide phosphorique anhydre, perd son eau et donne naissance à un gaz incolore, fumant à l'air comme les hydracides précédents ; ce gaz est le véritable acide fluorhydrique anhydre.

L'acide fluorhydrique gazeux, d'après M. Louyet, n'exerce pas d'action sensible sur le verre.

Les observations de M. Louyet tendent donc à rapprocher encore davantage l'acide fluorhydrique des acides chlorhydrique, iodhydrique et bromhydrique.

Composition.

L'analyse de l'acide fluorhydrique démontre que ce corps contient sur 100 parties 3,59 d'hydrogène et 96,41 de fluor.

On a déduit de cette composition l'équivalent du fluor qui est représenté par le nombre 235,43.

L'équivalent de l'acide fluorhydrique devient alors $235,43+12,50=247,93$.

On admet généralement que l'acide fluorhydrique est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène et que sa composition correspond à celle des trois hydracides précédents. Toutefois, le fluor n'étant pas connu à l'état de liberté, on ne peut indiquer que d'une manière hypothétique le volume du fluor qui entre dans l'acide fluorhydrique :

Préparation.

Les détails relatifs à la préparation de l'acide fluorhydrique ont été donnés en 1810, par MM. Thenard et Gay-Lussac.

L'acide fluorhydrique se prépare en traitant le spath-fluor par l'acide sulfurique concentré et récemment bouilli.

$$CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HFl.$$

L'opération ne peut être faite dans une cornue en verre, qui serait attaquée par l'acide fluorhydrique ; on emploie ordinairement un appareil distillatoire en plomb qui se compose d'une cornue pouvant se démonter en deux parties (pl. 9, fig. 10).

On introduit en A du spath-fluor pulvérisé sur lequel on verse trois parties d'acide sulfurique monohydraté à son maximum de concentration.

Pour que le spath-fluor soit attaqué complétement par l'acide sulfurique, il est indispensable de le réduire en poudre très fine ; on doit même le soumettre préalablement à une calcination au rouge pour le rendre plus facilement attaquable.

On recouvre la cornue de son chapiteau B en fermant toutes les ouvertures au moyen d'un lut gras ou d'un lut composé de pâte de porcelaine et de farine de graine de lin, et on adapte au col de la cornue un récipient en plomb C qui plonge dans l'eau froide.

En élevant la température à 130 degrés environ, on détermine la décomposition du spath-fluor par l'acide sulfurique et la volatilisation de l'acide fluorhydrique qui se condense dans le récipient C : pour faciliter cette condensation on ajoute dans le récipient quelques grammes d'eau distillée ; mais cette addition ne doit être faite que dans les cas où l'on ne se propose pas de préparer un acide très concentré.

Si le spath-fluor et l'acide sulfurique employés pour préparer l'acide fluorhydrique étaient purs, l'acide serait lui-même pur et incolore ; mais le spath-fluor et l'acide sulfurique du commerce contiennent souvent des corps étrangers qui altèrent la pureté de l'acide fluorhydrique.

Il existe dans le spath-fluor des sulfures qui produisent sous l'influence des acides une certaine quantité de soufre donnant à l'acide fluorhydrique un aspect laiteux.

Le spath-fluor est surtout mélangé à des substances siliceuses qui produisent avec l'acide fluorhydrique une certaine quantité d'acide hydrofluosilicique dont on constate la présence au moyen de sels de potasse

qui forment dans sa dissolution un précipité blanc et gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse.

Le spath-fluor contient aussi quelquefois des chlorures qui donnent naissance à de l'acide chlorhydrique, que l'on retrouve en dissolution dans l'acide fluorhydrique.

Enfin, une certaine quantité d'acide sulfurique se trouvant entraînée pendant la distillation et cet acide étant le plus souvent nitreux, l'acide fluorhydrique contient quelquefois une petite quantité d'acides sulfurique et azotique.

On voit donc que l'acide fluorhydrique préparé en distillant du spath-fluor avec l'acide sulfurique du commerce peut contenir du soufre en suspension, des acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, hydrofluosilicique.

On obtient un acide entièrement pur en décomposant par l'acide sulfurique un fluorure préparé artificiellement, dont on a préalablement constaté la pureté. L'acide fluorhydrique doit être conservé dans des flacons en plomb, ou mieux en argent.

ACIDE SULFHYDRIQUE. HS.

L'acide sulfhydrique a été découvert par Schéele; on le nomme souvent *Acide hydrosulfurique* ou *hydrogène sulfuré*.

Propriétés.

Il est gazeux, incolore; son odeur fétide, qui rappelle celle des œufs pourris, constitue une des propriétés caractéristiques de l'acide sulfhydrique; sa densité est de 1,1912.

Cet acide se liquéfie sous une pression d'environ 17 atmosphères et forme alors un liquide incolore très fluide qui réfracte fortement la lumière; la densité de ce liquide est de 0,90.

L'hydrogène sulfuré peut encore être liquéfié en abandonnant dans un tube fermé par les deux bouts du bisulfure d'hydrogène qui a pour composition HS^2 : ce corps se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^2 = HS + S$. Soumis à la double influence d'un froid très vif et d'une pression considérable, il devient solide et forme une masse blanche transparente qui a l'aspect du camphre (M. Faraday).

L'acide sulfhydrique est très délétère. D'après les expériences de MM. Thenard et Dupuytren, un verdier meurt immédiatement dans une atmosphère qui contient un 1/1500 de son volume d'acide sulfhydrique; 1/800 fait périr un chien de moyenne taille; 1/200 donne la mort à un cheval.

Le gaz sulfhydrique se décompose en partie par la chaleur. Il ne peut

donc pas être obtenu directement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube rouge un mélange d'hydrogène et de vapeurs de soufre.

Mis en contact avec une bougie allumée, il s'enflamme et se transforme en eau et en acide sulfureux : $HS + O^3 = HO + SO^2$.

Lorsqu'on brûle l'acide sulfhydrique dans une éprouvette étroite, il se forme toujours un dépôt de soufre qui reste contre les parois du verre ; mais un jet d'hydrogène sulfuré qu'on enflamme à l'air libre brûle complétement avec une flamme bleue et une odeur piquante caractéristiques.

L'acide sulfhydrique est peu soluble dans l'eau. Ce liquide n'en dissout environ que trois fois son volume à la température de 10°. La dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique se conserve longtemps sans altération à l'abri de l'air ; sous l'influence de l'oxigène elle se trouble, et l'hydrogène sulfuré qu'elle contient se transforme en eau et en soufre qui se précipite : $HS + O = HO + S$. D'après M. Jacquelain, il se produit aussi dans cette décomposition des traces d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. On doit donc préparer la dissolution d'acide sulfhydrique avec de l'eau privée d'air et la conserver dans des flacons bien fermés.

L'alcool dissout environ six fois son volume de gaz sulfhydrique.

L'eau saturée de sel marin ne dissout qu'une petite quantité d'hydrogène sulfuré ; aussi pourrait-on, à défaut de mercure, se servir d'une dissolution de sel pour recueillir le gaz sulfhydrique.

Le chlore agit à la température ordinaire sur l'hydrogène sulfuré et le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre : $Cl + HS = HCl + S$.

Cette propriété peut servir à combattre les asphyxies dues à l'absorption de l'acide sulfhydrique. Mais dans ce cas, le chlore, qui est lui-même délétère, ne doit être employé qu'avec précaution.

Le brome agit de la même manière sur l'acide sulfhydrique, et forme de l'acide bromhydrique ainsi qu'un dépôt de soufre.

L'iode décompose aussi l'hydrogène sulfuré, produit de l'acide iodhydrique, et il se dépose du soufre : $I + HS = HI + S$. Cette propriété a été utilisée pour préparer une dissolution d'acide iodhydrique, et permet de calculer avec exactitude la proportion d'hydrogène sulfuré contenue dans une eau sulfureuse. Lorsqu'on verse, en effet, dans une eau sulfureuse qui tient en suspension de l'amidon, une dissolution alcoolique d'iode très étendue, les premières quantités d'iode réagissent sur l'hydrogène sulfuré, et se transforment en acide iodhydrique, qui n'exerce aucune action sur l'amidon ; mais dès que tout l'hydrogène sulfuré a été décomposé, l'iode libre forme, en réagissant sur l'amidon, un composé d'une belle teinte bleue (iodure d'amidon).

En employant une dissolution alcoolique d'iode titrée, c'est-à-dire pouvant décomposer des proportions d'hydrogène sulfuré connues à

l'avance; d'après la quantité de dissolution d'iode employée, il sera facile de calculer la quantité d'acide sulfhydrique contenue dans l'eau sulfureuse. Ce mode d'analyse constitue la *sulfhydrométrie*, dont on doit la découverte à M. Dupasquier.

Un grand nombre de métaux décomposent l'acide sulfhydrique, tantôt à froid, tantôt sous l'influence de la chaleur, forment des sulfures métalliques et dégagent l'hydrogène de cet acide. Le mercure peut même à la longue agir à froid sur l'hydrogène sulfuré, et produire du sulfure de mercure et de l'hydrogène. L'argent noircit rapidement quand il est exposé aux émanations sulfureuses.

Le potassium exerce une action toute spéciale sur l'hydrogène sulfuré; ce métal, étant chauffé avec deux équivalents d'hydrogène sulfuré, produit un équivalent de sulfure de potassium, qui se combine avec l'acide sulfhydrique non décomposé, pour former du sulfhydrate de sulfure de potassium: $2HS + K = H + KS,HS$; l'hydrogène, devenu libre, représente exactement la moitié du volume de l'acide décomposé.

L'acide sulfhydrique est décomposé par l'acide sulfureux; il se produit dans ce cas du soufre et de l'eau : $2HS + SO^2 = S^3 + 2HO$.

L'acide sulfhydrique forme, dans la plupart des dissolutions métalliques, des précipités de sulfures insolubles qui servent à caractériser et souvent même à doser les différents métaux.

Analyse de l'acide sulfhydrique.

On détermine la composition de l'acide sulfhydrique en décomposant cet acide par un métal qui s'unit au soufre, et dégage l'hydrogène.

Le potassium, qui décompose facilement l'acide sulfhydrique, ne peut être employé pour faire cette analyse; on a vu, en effet, que le potassium ne décompose l'acide sulfhydrique qu'incomplétement, en produisant du sulfhydrate de sulfure de potassium.

D'autres métaux, tels que l'étain, chauffés avec de l'acide sulfhydrique, en dégagent complétement l'hydrogène.

Lorsqu'on introduit sur le mercure, dans une cloche courbe, un volume connu d'acide sulfhydrique, et qu'on y fait passer un petit fragment d'étain que l'on chauffe à la lampe à alcool, il se forme du sulfure d'étain, et il reste un gaz qui présente toutes les propriétés de l'hydrogène pur. On mesure le volume de l'hydrogène produit et l'on reconnaît qu'il est exactement le même que celui de l'acide sulfhydrique employé. Cette expérience démontre déjà que l'acide sulfhydrique contient un volume d'hydrogène égal à son propre volume.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfhydrique qui est exprimée, comme on sait par le nombre 1,1912, la densité de l'hydrogène 0,0688, le reste, 1,1224, représente le poids du soufre uni à 0,0688 d'hydrogène pour former l'acide sulfhydrique.

Ce nombre est presque exactement le sixième de 6,6546 qui représente la densité de la vapeur de soufre déterminée par M. Dumas; ce qui prouve qu'un volume d'hydrogène sulfuré est formé par la combinaison d'un volume d'hydrogène et d'un sixième de volume de vapeur de soufre.

Pour trouver la composition en centième de l'acide sulfhydrique, on pose la proportion suivante :

$$1{,}1912 : 0{,}0688 :: 100 : x$$
$$x = 5{,}85.$$

Ce nombre représente la quantité d'hydrogène contenue dans 100 d'acide sulfhydrique; le poids du soufre est alors 94,15.

L'expérience démontre que la quantité d'acide sulfhydrique qui sature un équivalent de base est exactement 212,50. Ce nombre se compose d'un équivalent d'hydrogène = 12,50 et d'un équivalent de soufre = 200. La formule de l'acide sulfhydrique est donc HS. Elle exprime deux volumes d'acide sulfhydrique.

Chaque volume d'hydrogène sulfuré contenant un volume d'hydrogène et un sixième de volume de vapeur de soufre, le double, ou un équivalent (HS), est formé de deux volumes d'hydrogène et de 1/3 de volume de vapeur de soufre; il s'ensuit que, contrairement aux relations ordinaires qui existent entre les volumes et les équivalents des corps simples, *l'équivalent du soufre est représenté par un tiers du volume.*

Préparation.

On prépare l'acide sulfhydrique en décomposant un sulfure métallique par un acide.

On peut employer le sulfure de fer qu'on obtient en chauffant un mélange intime de 4 parties de soufre et de 7 parties de fer; on traite le sulfure de fer ainsi obtenu par l'acide sulfurique étendu d'eau, qui forme du sulfate de fer et de l'acide sulfhydrique qui se dégage : $FeS + SO^3, HO = FeO,SO^3 + HS$.

L'hydrogène sulfuré préparé par ce procédé est rarement pur, parce que le sulfure contient souvent un excès de fer, qui, dans son contact avec l'acide sulfurique étendu d'eau, dégage du gaz hydrogène.

On obtient l'acide sulfhydrique à l'état de pureté, en employant le sulfure d'antimoine en poudre et l'acide chlorhydrique concentré du commerce. La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$Sb^2S^3 + 3HCl = Sb^2Cl^3 + 3HS.$$

Le sulfure d'antimoine est introduit dans un ballon portant un bouchon percé de deux trous. Dans l'un de ces trous s'engage un tube en S qui sert à verser l'acide dans le ballon; dans l'autre se trouve un tube à dégagement.

L'acide sulfhydrique entraînant toujours en se dégageant une certaine quantité d'acide chlorhydrique, doit, avant d'être recueilli sur le mercure ou dans l'eau, avoir passé préalablement dans un flacon laveur qui retient l'acide chlorhydrique.

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine commence à froid, mais s'arrête bientôt. On la continue en plaçant quelques charbons sous le ballon; toutefois on doit chauffer avec lenteur, pour éviter que le mélange se boursoufle et s'introduise dans le tube de dégagement.

Le sulfure d'antimoine n'étant attaqué que par l'acide chlorhydrique concentré, il faut, aussitôt que le dégagement du gaz se ralentit, décanter le liquide qui se trouve dans le ballon et qui tient en dissolution le chlorure d'antimoine, pour le remplacer par de l'acide chlorhydrique concentré.

On remarque souvent un précipité orangé dans les ballons où l'on a attaqué le sulfure d'antimoine par l'acide chlorydrique. Ce précipité est du sulfure d'antimoine hydraté qui s'est produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution du chlorure d'antimoine. Le sulfure d'antimoine hydraté, étant décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, ne peut se former que dans des dissolutions faiblement acides.

On prépare encore l'acide sulfhydrique en traitant à froid des sulfures de calcium, de barium et de strontium par de l'acide chlorhydrique étendu de deux ou trois fois sur son volume d'eau.

État naturel de l'acide sulfhydrique.

On trouve l'acide sulfhydrique libre ou en partie combiné avec des bases alcalines ou terreuses dans les eaux minérales dites *sulfureuses*. Les substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre, produisent, en se décomposant spontanément, de l'hydrogène sulfuré. Les gaz intestinaux en contiennent toujours une certaine quantité.

Usages.

L'acide sulfhydrique est un des réactifs les plus fréquemment employés dans les recherches analytiques.

Les eaux sulfureuses servent, sous forme de bains, dans le traitement des maladies de peau.

ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE. HSe.

Cet acide, dont on doit la découverte à M. Berzélius, est gazeux, incolore; sa densité est de 3,421. Il possède une odeur qui rappelle entièrement celle de l'acide sulfhydrique, et est encore plus vénéneux que ce dernier acide. Lorsqu'on en respire une certaine quantité, il irrite fortement la muqueuse des fosses nasales; le sens de l'odorat est même com-

plétement paralysé et ne revient qu'au bout de plusieurs heures, souvent même après plusieurs jours.

L'acide sélénhydrique est combustible, et laisse en brûlant une poudre rouge de sélénium.

L'eau dissout une certaine quantité de cet acide. La dissolution exposée à l'air se décompose rapidement; il se forme de l'eau et du sélénium qui se dépose en poudre rougeâtre.

L'acide sélénhydrique est formé de 97,56 de sélénium et 2,44 d'hydrogène. Sa formule HSe correspond à 2 volumes.

On le prépare en traitant par l'acide chlorhydrique du séléniure de fer ou de potassium.

Le meilleur procédé de préparation consiste à verser dans un petit ballon entièrement rempli d'eau du séléniure de phosphore; on produit ainsi de l'acide phosphorique et de l'acide sélénhydrique qui se dégage.

ACIDE TELLURHYDRIQUE. HTe.

Cet acide est gazeux et présente beaucoup d'analogie avec les acides sulfhydrique et sélénhydrique.

Il est incolore; son odeur est la même que celle de l'acide sulfhydrique; sa densité est de 5,12. Il se dissout dans l'eau; sa dissolution est décomposée par l'action de l'oxigène, et donne un dépôt de tellure sous la forme d'un précipité brun.

Le chlore le décompose en produisant de l'acide chlorhydrique et du tellure.

L'acide tellurhydrique est combustible et laisse en brûlant un dépôt de tellure.

Il est formé de 98,458 de tellure et de 1,542 d'hydrogène, ou d'un volume de vapeur de tellure et deux volumes d'hydrogène, condensés en deux volumes; sa formule est HTe. On l'obtient en décomposant par l'acide chlorhydrique du tellurure de potassium ou du tellurure de fer.

L'action de l'air humide sur les acides sulfhydrique, sélénhydrique, tellurhydrique suffit pour caractériser ces acides et les faire distinguer les uns des autres.

En effet, l'acide sulfhydrique exposé à l'air humide donne un dépôt *blanc-jaunâtre* de soufre. L'acide sélénhydrique forme, sous l'influence de l'air, un dépôt *rouge* de sélénium, et l'acide tellurhydrique produit en se décomposant à l'air un dépôt de tellure d'une *teinte brune* et d'un aspect métallique.

COMBINAISONS

DES MÉTALLOIDES AVEC L'OXIGÈNE.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXIGÈNE.

L'azote, en se combinant avec l'oxigène, forme une série complète de combinaisons, dans lesquelles la loi de Dalton sur les proportions multiples, et celle de M. Gay-Lussac sur les volumes, ont trouvé une confirmation remarquable.

En prenant une quantité d'azote invariable, soit 175 p., ou un équivalent, on trouve que les proportions pondérales d'oxigène qui se combinent à 175 d'azote, sont représentées par les nombres 100, 200, 300, 400 et 500. De là les formules suivantes :

		Azote.	Oxigène.
Protoxide d'azote.	AzO	= 175	+ 100
Bi-oxide d'azote.	AzO^2	= 175	+ 200
Acide azoteux.	AzO^3	= 175	+ 300
Acide hypo-azotique.	AzO^4	= 175	+ 400
Acide azotique.	AzO^5	= 175	+ 500

En comparant les volumes d'azote et d'oxigène qui s'unissent, pour former les composés précédents, avec le volume de la combinaison produite, on reconnaît que ces volumes sont entre eux dans des rapports très simples.

En effet, le protoxide d'azote est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxigène condensés en 2 volumes. Le bi-oxide d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxigène, réunis sans condensation, et l'acide hypo-azotique est représenté par 2 volumes d'azote combinés à 4 volumes d'oxigène, formant 4 volumes d'acide.

On a ainsi :

2 vol.	d'azote	+ 1 vol.	d'oxigène	= 2 vol.	de protoxide d'azote ;
2	—	+ 2	—	= 4 vol.	de bi-oxide ;
2	—	+ 4	—	= 4 vol.	d'acide hypo-azotique.

M. Gay-Lussac a constaté que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxigène ; le mode de condensation de ce gaz n'est pas encore connu. Quant à l'acide azotique, il n'a pas été obtenu jusqu'à présent à l'état anhydre, et la condensation de ses éléments est par conséquent inconnue.

ACIDE AZOTIQUE AzO^5,HO.

On donne souvent à l'acide azotique le nom d'*acide nitrique*, ou celui d'*eau forte*.

Cet acide, découvert en 1225 par Raymond Lulle, a été étudié par Cavendish, Davy, Gay-Lussac, etc.

Propriétés.

On ne connaît pas l'acide azotique anhydre; cet acide, aussi concentré que possible, retient 14,5 p. 100 d'eau; dans cet état de concentration, il a pour formule AzO^5,HO.

L'acide azotique est liquide, blanc, fumant à l'air, très corrosif; on le considère comme un violent poison.

Il agit sur tous les corps organiques et les détruit rapidement.

Une petite quantité appliquée sur la peau la désorganise et la teint en jaune. L'acide azotique produit une coloration semblable lorsqu'il agit sur la plupart des matières organiques. Cette propriété est souvent utilisée dans l'industrie pour teindre en jaune les plumes, la soie, etc. Elle sert à reconnaître dans l'analyse de petites quantités d'acide azotique.

L'acide azotique agit sur la teinture de tournesol comme un acide énergique et la rougit fortement; il détruit toutes les matières colorantes, même l'indigo. On se sert ordinairement de la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique, pour reconnaître la présence de l'acide azotique dans une liqueur.

L'indigo, qui résiste à l'action de tous les acides, même à celle de l'acide sulfurique concentré, est immédiatement détruit et coloré en jaune, sous l'influence d'une faible proportion d'acide azotique.

La densité de l'acide azotique a été déterminée par M. Gay-Lussac: à 18°, elle a été trouvée de 1,510. L'acide azotique bout à 86°, et se solidifie en une masse butyreuse à — 50°.

L'acide azotique peut se décomposer, dans un grand nombre de cas, en eau, en azote et en oxigène, ou bien en oxigène et en un composé moins oxigéné que l'acide azotique. On le considère comme un des oxidants les plus énergiques.

Des vapeurs d'acide azotique que l'on fait passer dans un tube de porcelaine rouge se décomposent de la manière suivante :

$$AzO^5,HO = HO + AzO^4 + O.$$

Sous l'influence d'une température blanche, l'acide azotique se transforme, d'après M. Mitscherlich, en oxigène et en azote.

La lumière peut, ainsi que la chaleur, déterminer la décomposition de l'acide azotique; mais l'action s'arrête à un certain moment, parce qu'à mesure que l'acide se décompose, il s'affaiblit, et l'acide azotique faible n'est plus décomposé par la lumière.

L'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, agit sur l'acide azotique, et le décompose même avec détonation; il se produit dans ce cas de l'eau et de l'azote : $AzO^5,HO + H^5 = 6\,HO + Az$.

Le charbon peut aussi décomposer très facilement l'acide azotique : il se forme de l'acide carbonique et du deutoxide d'azote ou de l'acide hypo-azotique.

Le phosphore, le soufre et l'iode décomposent, sous l'influence de la chaleur, l'acide azotique, s'oxident et se transforment en acides phosphorique, sulfurique et iodique ; mais le chlore, le brome et l'azote n'exercent aucune action sur l'acide azotique.

On décompose l'acide azotique lorsqu'on lui enlève son équivalent d'eau : ainsi, une partie d'acide azotique distillé avec 5 parties d'acide sulfurique concentré dont l'affinité pour l'eau est très grande, produit de l'acide hypo-azotique et de l'oxigène.

Toutefois cette décomposition est lente. Une partie considérable de l'acide passe à la distillation sans avoir subi d'altération. On emploie même quelquefois l'acide sulfurique pour concentrer l'acide azotique.

L'acide azotique hydraté, AzO^5,HO, paraît avoir une certaine affinité pour l'eau ; lorsqu'on le mêle avec ce liquide, on observe une élévation de température que l'on suppose être produite par une combinaison entre l'eau et l'acide.

L'acide azotique très concentré entre en ébullition à la température de 86 degrés ; si l'on continue à le faire bouillir pendant quelque temps, il se décompose en acide hypo-azotique et en oxigène, et devient plus aqueux.

A mesure que l'acide se décompose, son point d'ébullition s'élève, et se fixe au bout d'un certain temps à 123 degrés.

L'acide qui entre en ébullition à 123° a pour composition $AzO^5,4HO$; il est considéré comme l'hydrate le plus stable : lorsqu'on distille de l'acide azotique très aqueux, contenant plus de quatre équivalents d'eau, l'excès d'eau se dégage, et bientôt l'acide est ramené à l'état de $AzO^5,4HO$ distillant à 123°.

On voit donc que l'acide très concentré s'étend par la distillation, et que l'acide très étendu se concentre par l'action de la chaleur.

La densité de l'acide azotique diminue à mesure qu'on l'étend d'eau ; ce fait est indiqué dans la table suivante, que l'on doit à M. Thenard :

Densité.	Acide réel pour 100 p.
1,513	85,7
1,498	84,2
1,470	72,9
1,434	62,9
1,422	61,9
1,376	51,9

Action de l'acide azotique sur les hydracides. Eau régale.

On peut dire d'une manière générale que l'acide azotique, en réagissant sur les hydracides, tend toujours à former de l'eau, à isoler le radical de l'hydracide et à se changer lui-même en acide hypo-azotique.

Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique nommé *eau régale*, qui sert à dissoudre les métaux et principalement l'or et le platine, a été l'objet de nombreuses recherches.

L'eau régale s'obtient en mélangeant une partie d'acide azotique avec trois ou quatre parties d'acide chlorhydrique. Ces deux acides, par leur réaction réciproque, dégagent du chlore :

$$AzO^5 + HCl = AzO^4 + HO + Cl.$$

L'eau régale peut donc produire tous les phénomènes d'oxidation ou de chloruration qui sont dus au chlore.

Elle dissout les métaux inattaquables par les acides simples, comme l'or et le platine.

On doit à M. Baudrimont des recherches intéressantes sur la composition de l'eau régale. D'après ce chimiste, l'acide azotique, en réagissant sur l'acide chlorhydrique, forme un acide particulier qu'il nomme *acide chloro-azotique*, et dont la formule est AzO^3Cl^2.

Cet acide, en se décomposant en présence des métaux, donne naissance aux phénomènes généralement attribués à l'eau régale.

La formation de l'acide chloro-azotique s'explique par la réaction suivante :

$$AzO^5 + 2HCl = AzO^3Cl^2 + H^2O^2.$$

Cet acide est gazeux, jaune-rougeâtre; il se condense par le froid et donne un liquide jaune entrant en ébullition à — 7°, et présentant toutes les propriétés de l'eau régale.

Il dissout l'or et le platine et décolore l'indigo.

Nous savons que M. Gay-Lussac est occupé depuis plusieurs mois de l'étude de l'eau régale. Il a obtenu deux combinaisons de chlore avec le bi-oxide d'azote pouvant être représentées par AzO^2Cl^3 et AzO^2Cl. Ses importantes recherches seront publiées prochainement.

Action de l'acide azotique sur les métaux.

L'acide azotique dissout presque tous les métaux, les oxide et les transforme en azotates.

Tous les azotates étant solubles, on comprend que l'acide azotique soit généralement employé pour *attaquer* les métaux.

Nous représenterons par des formules l'action de l'acide azotique sur les principaux métaux.

$$4AzO^5,HO + 3Cu = 3CuO,AzO^5 + AzO^2 + 4HO.$$
$$4AzO^5,HO + 3Ag = 3AgO,AzO^5 + AzO^2 + 4HO.$$

Les formules précédentes démontrent que le cuivre et l'argent sont transformés par l'acide azotique en azotates, et qu'il se dégage dans cette réaction du deutoxide d'azote. Toutefois le deutoxide d'azote qui se produit n'est pur que si l'acide azotique a été préalablement étendu d'eau. En effet, lorsqu'on emploie de l'acide concentré, le deutoxide d'azote est toujours accompagné de vapeurs rutilantes.

La réaction de l'acide azotique sur l'étain ne produit pas d'azotate métallique comme dans les exemples précédents, mais un corps blanc, insoluble dans l'acide azotique qui est l'acide métastannique.

$$2AzO^5HO + Sn = SnO^2 + 2AzO^4 + 2HO.$$

On observe en outre, dans l'action de l'acide azotique sur l'étain, la production d'une certaine quantité d'ammoniaque, qui reste unie à l'acide azotique.

Dans ce cas, l'eau elle-même concourt à l'oxidation de l'étain, et son hydrogène se combine à l'état naissant avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque.

$$AzO^5,3HO + 4Sn = 4SnO^2 + AzH^3.$$

L'eau exerce dans la réaction de l'acide azotique sur les métaux une influence qui est l'inverse du résultat qu'on aurait pu supposer.

On a vu que l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO se décompose par la distillation, et se transforme en $AzO^5,4HO$. Ce dernier acide paraît donc être plus stable que l'acide monohydraté.

On pourrait croire que l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO céderait plus facilement l'oxigène aux métaux que l'acide $AzO^5,4HO$; cependant le contraire a lieu.

Tandis que le fer, le cuivre, l'étain sont attaqués rapidement par l'acide $AzO^5,4HO$, ces métaux se conservent sans altération dans l'acide monohydraté; le fer, par exemple, peut rester indéfiniment dans de l'acide azotique monohydraté sans présenter de traces d'oxidation.

La température peut exercer aussi de l'influence sur l'oxidation des métaux par l'acide azotique. On a reconnu en effet qu'un acide azotique refroidi à — 16° n'attaque le cuivre dans aucun cas.

L'acide azotique tient souvent en dissolution de l'acide azoteux AzO^3 ou de l'acide hypo-azotique AzO^4; ces acides, étant moins stables que l'acide azotique, augmentent par leur présence les propriétés oxidantes de l'acide azotique.

M. Millon a examiné récemment l'influence que l'acide azoteux exerce sur les propriétés de l'acide azotique.

D'après ce chimiste, l'acide azotique, pour peu qu'il contienne des traces d'acide azoteux, acquiert la propriété de précipiter l'iode des iodures, le soufre des sulfures; il colore en brun les sels de fer au mini-

mum, et en vert le cyanoferrure de potassium; l'acide azotique pur ne produit aucun de ces phénomènes d'oxidation.

M. Gay-Lussac a prouvé que lorsqu'on met un métal, du cuivre par exemple, en contact avec un acide azotique très étendu et tenant en dissolution de l'acide azoteux, la quantité de cuivre dissoute est proportionnelle à la quantité d'acide azoteux qui se trouve dans la liqueur. Dans ce cas, l'acide azotique étendu n'exerce pas d'action sur le métal.

Moyen de reconnaître de petites quantités d'acide azotique.

La recherche de petites quantités d'acide azotique est souvent difficile. En effet, cet acide ne forme avec les bases aucun précipité insoluble dans l'eau.

Toutefois, on peut reconnaître l'acide azotique au moyen des réactions suivantes :

1° L'acide azotique, mêlé à l'acide chlorhydrique, forme de l'eau régale qui jouit de la propriété de dissoudre l'or en se colorant en jaune;

2° L'acide azotique, chauffé avec de la tournure de cuivre, dégage du deutoxide d'azote qui se transforme à l'air en acide hypo-azotique, reconnaissable à sa couleur orangée et à son odeur nitreuse particulière;

3° L'acide azotique décolore immédiatement la dissolution sulfurique d'indigo et colore en jaune la soie et les tuyaux de plumes;

4° L'acide azotique produit une coloration d'un rouge brun dans le sulfate de fer mêlé à de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et froid; cette coloration disparaît rapidement quand on chauffe le mélange. (Voir pour plus de détails les Généralités sur les azotates.)

Analyse de l'acide azotique.

On peut déterminer les quantités d'azote et d'oxigène qui constituent l'acide azotique, en faisant passer, comme l'a indiqué Cavendish, une série d'étincelles électriques dans un mélange d'oxigène et d'azote en présence de la potasse. Il se forme de l'azotate de potasse, et l'on constate, en faisant l'analyse du résidu, que les deux gaz se sont combinés dans la proportion de 2 volumes d'azote contre 5 d'oxigène.

M. Gay-Lussac a déterminé exactement la composition de l'acide azotique en se fondant sur la composition du deutoxide d'azote, et en recherchant la quantité d'oxigène qu'absorbe le deutoxide d'azote pour se transformer en présence de l'eau en acide azotique.

L'expérience a démontré que 4 volumes de deutoxide d'azote absorbaient 3 volumes d'oxigène pour se changer en acide azotique. Comme 4 volumes de deutoxide d'azote contiennent 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxigène, l'acide azotique doit nécessairement être formé de 2 volumes d'azote, ou 1 équivalent, et de 5 volumes d'oxigène, ou 5 équivalents.

On peut encore déterminer la composition de l'acide azotique, et apprécier la quantité d'eau qu'il contient, en le combinant à une base anhydre, comme l'oxide de plomb qui se substitue à l'eau contenue dans l'hydrate, et en soumettant ensuite à l'analyse l'azotate de plomb formé.

On pèse une quantité d'acide azotique hydraté représentée par P; on la mélange avec une proportion connue d'oxide de plomb P′; on évapore la liqueur à sec; l'oxide de plomb chasse l'eau contenue dans l'acide azotique pour former de l'azotate de plomb anhydre.

On pèse l'azotate de plomb que nous représenterons par Q : la différence qui existe entre le poids de l'azotate de plomb et la somme des poids de l'acide azotique hydraté et de l'oxide de plomb, exprime la proportion d'eau contenue dans l'acide azotique hydraté; cette différence est représentée par $P + P' - Q$.

On trouve la quantité d'azote contenue dans l'azotate de plomb en le chauffant avec un grand excès de cuivre métallique; ce sel est décomposé en oxide de plomb, en oxigène qui se combine au cuivre, et en azote qui se dégage.

Si la décomposition est faite dans un appareil semblable à celui qui sert à déterminer la quantité d'azote contenue dans les corps organiques, il devient facile d'apprécier le volume de l'azote qui se dégage; ce volume étant connu, on en déduit le poids de l'azote contenu dans l'azotate de plomb.

On a ainsi évalué l'eau et l'azote qui se trouvent dans une quantité connue d'acide azotique.

L'acide azotique hydraté, AzO^5,HO, n'est formé que d'azote, d'eau et d'oxigène; comme on a déterminé directement les deux premiers corps, le troisième s'obtient par différence.

On trouve ainsi que l'acide azotique hydraté est représenté par la formule AzO^5,HO.

La composition en centièmes de l'acide azotique contenu dans l'azotate de plomb, et supposé anhydre, se déduit de cette analyse, et l'on trouve :

Azote.	25,92
Oxigène.	74,08
	100,00

L'équivalent d'azote, c'est-à-dire la quantité pondérale de ce corps qui se combine à 500 d'oxigène pour former l'acide azotique anhydre, se déduit de la proportion suivante :

$$74{,}08 : 25{,}92 :: 500 : x$$
$$x = 175.$$

Nous avons décrit, à l'article *Équivalent*, les autres méthodes qui ont servi à déterminer l'équivalent de l'azote

On reconnaît que l'équivalent de l'acide azotique est 175 + 500 = 675. En effet, cette quantité sature un équivalent de base contenant un équivalent d'oxigène, par exemple 589,30 de potasse.

Modes de production de l'acide azotique.

L'acide azotique se trouve à l'état libre ou à l'état d'azotate d'ammoniaque dans l'eau de presque toutes les pluies d'orage ; il est probable que dans ce cas l'oxigène et l'azote se sont combinés sous l'influence de l'électricité ; l'expérience de Cavendish prouve la possibilité de cette combinaison : il serait cependant plus conforme aux faits observés dans ces derniers temps, d'admettre que l'acide azotique des pluies d'orage est le résultat de l'oxidation des principes constitutifs de l'ammoniaque, dont on a trouvé des traces dans l'air atmosphérique.

Nous rappellerons que, d'après M. Kulhmann, on peut obtenir de l'acide azotique, en faisant passer un mélange d'ammoniaque et d'oxigène ou d'air en excès sur de la mousse de platine :

$$AzH^3 + O^8 = AzO^5 + 3HO.$$

ou en décomposant l'ammoniaque par un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse.

D'après ce chimiste, un grand nombre d'agents d'oxidation énergiques font passer à l'état d'acide azotique la totalité de l'azote contenue dans l'ammoniaque, et réciproquement l'hydrogène naissant forme avec les composés oxigénés de l'azote, de l'eau et de l'ammoniaque.

On retire l'acide azotique des azotates de potasse ou de soude, en décomposant ces sels par des acides plus fixes que l'acide azotique.

On a préparé pendant longtemps l'acide azotique en chauffant un mélange d'azotate de potasse et d'argile ; mais on perdait dans cette opération une partie considérable d'acide azotique, à cause de la température élevée qu'il fallait produire pour déterminer la réaction de l'argile sur le nitre, et ce procédé a été abandonné.

Toutefois, au point de vue théorique, cette réaction présente de l'importance, puisqu'elle démontre que des acides faibles en apparence comme l'acide silicique ou l'alumine, peuvent déplacer un acide aussi énergique que l'acide azotique ; cette décomposition est due, comme nous le prouverons plus tard, à la fixité de l'acide silicique et de l'alumine.

Préparation de l'acide azotique dans les laboratoires.

On obtient l'acide azotique dans les laboratoires en chauffant dans une cornue de verre six parties de nitre, et quatre parties d'acide sulfurique du commerce :

$$KO,AzO^5 + 2SO^3,HO = AzO^5,HO + KO,2SO^3,HO.$$

On observe dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique plusieurs phénomènes intéressants.

Au commencement de la distillation, il se dégage des vapeurs rutilantes dues à l'action de l'acide sulfurique qui, se trouvant alors en grand excès par rapport à l'acide azotique, le décompose :

$$SO^3,HO + AzO^5,HO = SO^3,2HO + O + AzO^4.$$

Bientôt les vapeurs rutilantes cessent complétement de se manifester pour reparaître à la fin de l'opération, parce qu'à ce moment l'acide sulfurique redevient prédominant, et que la température du mélange s'élève beaucoup.

Dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on doit prendre deux équivalents d'acide sulfurique pour un équivalent d'azotate de potasse, tandis que théoriquement un équivalent d'acide sulfurique serait suffisant; cet excès d'acide est utile, parce que l'acide sulfurique tend toujours à former du bisulfate de potasse en réagissant sur l'azotate de potasse : le prix de l'acide sulfurique est d'ailleurs beaucoup moins élevé que celui de l'azotate de potasse, et il vaut mieux en conséquence l'employer en excès que de laisser l'azotate non attaqué.

Si on eût opéré sur des équivalents égaux d'acide sulfurique et d'azotate de potasse, on n'aurait déplacé que la moitié de l'acide azotique contenu dans l'azotate, comme l'exprime l'équation suivante :

$$2KO,AzO^5 + 2SO^3,HO = KO,2SO^3,HO + AzO^5,HO + KO,AzO^5.$$

Pour faire réagir le bisulfate de potasse sur le second équivalent d'azotate de potasse, il faudrait employer une température élevée qui décomposerait nécessairement une partie de l'acide azotique.

Préparation de l'acide azotique en grand.

Le procédé qui sert à préparer en grand l'acide azotique est le même que celui des laboratoires; seulement on remplace souvent l'azotate de potasse dans la préparation industrielle de l'acide azotique par de l'azotate de soude, qui est d'un prix moins élevé et donne, par sa décomposition, une plus grande quantité d'acide azotique, puisque l'équivalent de la soude 387 étant plus léger que celui de la potasse 589, l'azotate de soude contient sous le même poids plus d'acide azotique que l'azotate de potasse.

Cette opération s'exécute toujours dans des cylindres en fonte, ayant une dimension qui leur permet de recevoir une charge de 100 à 150 kilogrammes d'azotate de soude (pl. 10, fig. 1).

Ce sel est mélangé de 80 p. 100 d'acide sulfurique à 60 ou 62° de l'aréomètre de Beaumé.

Le cylindre communique par des tuyaux de grès ou de verre avec 12 ou 15 tourilles à 3 tubulures, contenant un peu d'eau; les premières tourilles sont souvent placées dans des cuves, et refroidies par de l'eau.

L'application de la chaleur doit être graduelle; et vers la fin de l'opération, le cylindre est chauffé jusqu'au rouge.

L'acide qui se condense dans les tourilles est coloré en jaune-orangé, et tient en dissolution un peu d'acide sulfurique entraîné, et de plus du chlore et de l'acide hypo-azotique.

Pour rendre l'acide azotique incolore et propre à être livré au commerce, on le fait bouillir pendant quelque temps dans des vases de verre ou de grès.

Pendant cette ébullition, il s'échappe avec le chlore et l'acide hypo-azotique un peu de vapeur d'acide azotique, que l'on peut condenser en faisant passer ces vapeurs dans quelques tourilles tubulées, mises en communication entre elles et avec le vase où la rectification s'opère.

L'acide qui est livré au commerce marque ordinairement 36 ou 40 degrés; lorsqu'il doit servir à la fabrication de l'acide sulfurique, on l'emploie à 32°.

100 kilogrammes d'azotate de soude produisent environ 130 kilogrammes d'acide azotique à 36°, et 85 kil. de sulfate de soude. Ce dernier sel est utilisé dans la fabrication du verre commun ou dans la préparation de la soude artificielle. Il contient des quantités notables de fer emprunté à la matière même des cylindres : aussi ces appareils subissent-ils une altération assez prompte, surtout dans la partie qui est exposée aux vapeurs; on rend leur usure plus uniforme en les retournant de temps en temps. Pour conserver les cylindres, on emploie dans la décomposition de l'azotate de soude un acide sulfurique qui ne marque jamais moins que 60° : un acide plus faible les détruirait très rapidement.

Préparation de l'acide azotique fumant.

On prépare dans les laboratoires l'acide azotique monohydraté et fumant en soumettant le nitre à l'action d'un excès d'acide sulfurique et distillant le mélange. On opère en général sur un kilogramme de nitre fondu et 950 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Ces quantités fournissent 620 à 625 grammes d'acide azotique concentré.

La distillation se fait dans une cornue en verre, dont le col entre dans un ballon placé dans une terrine remplie d'eau; on évite, dans la disposition de cet appareil, l'emploi des bouchons, qui se trouveraient rapidement détruits par les vapeurs d'acide azotique, et pourraient altérer la pureté de l'acide.

On prépare encore l'acide azotique fumant en distillant l'acide azotique du commerce avec 3 fois son volume environ d'acide sulfurique concentré : on ne recueille que la moitié du volume de l'acide azotique employé; on le distille une seconde fois après l'avoir mêlé de nouveau à son volume d'acide sulfurique, et on le soumet à une dernière distillation pour le séparer de l'acide sulfurique qu'il a toujours entraîné.

Purification de l'acide azotique.

L'acide azotique du commerce contient ordinairement de l'acide sulfurique qui a été entraîné dans la distillation, de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures qui se trouvent dans les azotates, et enfin des acides azoteux et hypo-azotique qui se produisent dans les circonstances indiquées précédemment.

On enlève l'acide sulfurique en le précipitant au moyen de l'azotate de barite ou même en distillant simplement l'acide azotique.

L'acide chlorhydrique est précipité ordinairement par l'azotate d'argent.

Selon M. Barreswil, on obtient un acide azotique complétement débarrassé d'acide chlorhydrique, en distillant l'acide azotique du commerce, et mettant de côté le premier quart qui passe à la distillation, et entraîne tout l'acide chlorhydrique; les autres parties de l'acide distillé ne contiennent pas de traces d'acide chlorhydrique. L'acide azotique mêlé d'acide chlorhydrique qui a passé en premier lieu à la distillation, est employé dans les laboratoires pour faire de l'eau régale.

Il existe différentes méthodes pour enlever l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique.

Il suffit souvent de porter l'acide azotique à une température voisine de son point d'ébullition, et d'y faire passer un courant d'acide carbonique.

M. Millon a proposé, pour enlever l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique, de distiller cet acide avec une petite quantité d'urée ou d'azotate d'urée qui détruit rapidement l'acide azoteux.

On peut enfin purifier l'acide azotique nitreux en le distillant avec une petite quantité de bichromate de potasse : on emploie dans ce cas 8 ou 10 grammes de bichromate par kilogramme d'acide azotique du commerce.

Les composés nitreux contenus dans l'acide azotique du commerce ne nuisent pas dans la plupart des cas où l'on emploie l'acide azotique; aussi se borne-t-on en général à purifier cet acide en le précipitant par un léger excès d'azotate d'argent, et le soumettant ensuite à la distillation. On doit s'assurer qu'il ne contient ni acide sulfurique, ni acide chlorhydrique, en l'étendant de plusieurs fois son volume d'eau distillée, et l'essayant 1° avec l'azotate d'argent, 2° avec l'acide chlorhydrique, 3° avec un sel de barite. Il est pur, s'il ne se trouble avec aucun de ces réactifs.

Usages de l'acide azotique.

L'acide azotique, étant un oxidant énergique, est un des acides le plus souvent employés dans l'industrie ou dans les laboratoires,

Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique; mélangé à l'acide chlorydrique, il produit *l'eau régale* qui peut dissoudre l'or, le platine, etc

Il est employé pour convertir l'amidon et le sucre en acide oxalique; on s'en sert dans la teinture, dans la gravure sur cuivre et sur acier

dans les essais des monnaies, le décapage des métaux et des alliages: il s'unit aux matières ligneuses qu'il transforme en pyroxyline (poudre-coton).

L'acide azotique est un réactif précieux : tous les sels qu'il forme avec les bases étant solubles, il sert dans les analyses à dissoudre presque tous les métaux et la plupart des oxides, les carbonates, etc.

On l'emploie dans les recherches chimiques pour produire des phénomènes d'oxidation : c'est ainsi qu'il transforme l'huile d'amandes amères en acide benzoïque, le camphre en acide camphorique, l'indigo en acide indigotique, etc.

ACIDE HYPO-AZOTIQUE. AzO^4.

Cet acide a été découvert à la même époque que l'acide azotique; mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Dulong et de M. Gay-Lussac sur cet acide.

On donne quelquefois le nom d'acide hyponitrique, de vapeurs nitreuses, ou de vapeurs rutilantes, à l'acide hypo-azotique.

Propriétés.

Cet acide est jaune, liquide à la température ordinaire; il cristallise à — 9° en prismes transparents, et entre en ébullition, d'après M. Péligot, à 22°; sa densité est de 1,451. Il répand à l'air des vapeurs rutilantes. Sa tension est considérable. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 1,70. Il rougit le tournesol, tache la peau en jaune et la désorganise.

L'acide hypo-azotique doit être considéré comme un oxidant énergique; il détermine rapidement l'oxidation du soufre et du phosphore.

Il n'exerce pas d'action sur les acides chlorhydrique, bromhydrique, et ne forme pas avec ces acides d'eau régale. Il agit sur l'acide sulfhydrique en donnant de l'eau, du deutoxide d'azote et un dépôt de soufre.

$$2HS + AzO^4 = AzO^2 + 2HO + 2S.$$

L'acide iodhydrique est aussi décomposé par l'acide hypo-azotique.

L'acide hypo-azotique se combine avec l'acide sulfurique, et donne naissance à un composé cristallin (acide azoto-sulfurique).

L'acide azotique peut dissoudre l'acide hypo-azotique, et prendre des teintes qui varient avec sa densité. Cette dissolution contient d'autant plus d'acide hypo-azotique que l'acide azotique est plus concentré.

Acide azotique d'une densité de 1,510 se colore en brun;
— 1,410 se colore en jaune;
— 1,320 se colore en vert-bleuâtre;
— 1,150 est incolore.

En versant peu à peu de très petites quantités d'eau dans l'acide azotique à 1,510 de densité coloré en brun par l'acide hypo-azotique, on rend la liqueur successivement jaune, verte ou incolore; et réciproquement, en ajoutant à une liqueur verte de l'acide sulfurique qui la concentre, on la rend jaune ou brune.

L'eau décompose l'acide hypo-azotique; lorsqu'elle est en excès, elle produit du deutoxide d'azote qui se dégage, et de l'acide azotique :

$$3AzO^4 + 2HO = AzO^2 + 2AzO^5, HO.$$

Si l'eau n'est mêlée à l'acide hypo-azotique qu'en faible proportion, il se forme encore du deutoxide d'azote et de l'acide azotique; mais ce dernier acide, se trouvant à l'état concentré, peut dissoudre l'acide hypo-azotique et produire les teintes brune, jaune, verte, que l'on obtient directement, en faisant passer l'acide hypo-azotique dans l'acide azotique.

L'acide hypo-azotique dans son contact avec les bases n'agit pas comme les acides ordinaires; il se dédouble, et donne naissance à un mélange d'azotite et d'azotate :

$$2(MO,AzO^4) = MO,AzO^3 + MO,AzO^5.$$

Aussi considère-t-on l'acide hypo-azotique comme un acide double, formé par la combinaison de l'acide azotique et de l'acide azoteux :

$$2AzO^4 = AzO^3 + AzO^5.$$

Composition.

On détermine la composition de l'acide hypo-azotique en faisant passer cet acide sur du cuivre chauffé au rouge; il se forme de l'oxide de cuivre que l'on peut peser, et de l'azote dont on détermine facilement le volume; on trouve ainsi pour la composition en centièmes de l'acide hypo-azotique :

Azote.	30,44
Oxigène	69,56
	100,00

La composition de l'acide hypo-azotique peut être donnée par le calcul. En effet :

1,1057	= densité de l'oxigène;
0,4860	= la demi-densité de l'azote;
1,5917	= densité calculée de l'acide hypo-azotique.

On voit qu'*un volume* d'acide hypo-azotique contient *un volume* d'oxigène et *un demi-volume* d'azote.

En représentant l'équivalent de l'acide hypo-azotique par 4 volumes, cet acide est formé de 4 volumes d'oxigène, et de 2 volumes d'azote condensés en 4 volumes : sa formule est AzO^4.

Préparation.

On prépare ordinairement dans les laboratoires l'acide hypo-azotique en chauffant jusqu'au rouge l'azotate de plomb qui se décompose en oxigène, en oxide de plomb, et en acide hypo-azotique :

$$PbO, AzO^5 = AzO^4 + PbO + O.$$

On commence par dessécher complétement l'azotate de plomb, qui retient toujours de l'eau interposée entre ses cristaux.

On introduit ce sel dans une cornue de grès ou de verre lutée, qui communique avec un récipient en verre entouré d'un mélange réfrigérant : c'est dans le récipient que l'acide se condense sous la forme d'un liquide jaune.

Mais, suivant les observations de M. Péligot, quelque soin qu'on prenne, il est presque impossible de dessécher complétement l'azotate de plomb ; aussi l'acide hypo-azotique obtenu par cette méthode reste-t-il toujours liquide, et ne peut-il jamais cristalliser à une température de — 9° comme l'acide anhydre.

Pour obtenir l'acide hypo-azotique entièrement pur, M. Péligot propose de faire rendre dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant de l'oxigène et du deutoxide d'azote, desséchés complétement au moyen de tubes contenant des fragments de potasse et de l'acide phosphorique anhydre.

On voit alors se déposer dans le récipient des prismes transparents d'acide hypo-azotique, mais qui disparaissent aussitôt qu'il arrive des traces d'humidité dans les appareils.

ACIDE AZOTEUX. AzO^3.

Cet acide existe en combinaison avec les bases ; sa composition a été établie nettement par M. Gay-Lussac ; mais jusqu'à présent l'acide azoteux n'a pas été obtenu pur à l'état de liberté. On ne le connaît que mélangé avec d'autres composés nitreux.

Propriétés.

Lorsqu'on fait passer, d'après M. Persoz, un courant de bi-oxide d'azote dans de l'acide hypo-azotique refroidi à plusieurs degrés au-dessous de zéro, on obtient un liquide bleu distillant à — 2°, qui paraît être de l'acide azoteux.

L'acide azoteux est très peu stable, et se décompose sous l'influence de l'eau en acide azotique et en deutoxide d'azote : $3AzO^3 = AzO^5 + 2AzO^2$.

Cet acide est absorbé intégralement par les bases, et donne des azotites qui dégagent, sous l'influence des acides, des vapeurs rutilantes.

Les sulfites alcalins absorbent l'acide azoteux, et produisent une série de sels que l'on a nommés *sels sulfazotés* (Fremy).

Composition.

Lorsqu'on met en présence d'une dissolution alcaline 4 volumes de deutoxide d'azote et 1 volume d'oxigène, l'absorption de ces gaz est complète, et il se forme un azotite alcalin.

Quatre volumes de deutoxide d'azote contenant 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxigène, il résulte de là que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxigène.

Préparation et production.

L'acide azoteux se forme lorsqu'on fait passer du deutoxide d'azote dans de l'acide hypo-azotique refroidi au-dessous de zéro.

Il se produit encore dans la décomposition de l'acide hypo-azotique en présence des bases; dans la calcination de certains azotates, qui dégagent deux équivalents d'oxigène en se changeant en azotites; dans l'action du plomb sur l'azotate de plomb: ce métal s'empare alors d'une partie de l'oxigène de l'acide azotique.

L'acide azotique chauffé avec l'amidon donne naissance à un gaz orangé, qu'on a considéré comme de l'acide azoteux, mais qui paraît être un mélange de cet acide et d'acide hypo-azotique.

D'après M. Barreswil, le liquide bleu indigo qu'on obtient en condensant par le froid un mélange humide d'acide hypo-azotique et de bioxide d'azote, est un composé défini ayant pour formule Az^2O^7 et correspondant aux acides permanganique et perchromique. Ce liquide, au lieu de s'unir directement à l'acide sulfurique monohydraté, comme l'acide azoteux pur, se décompose instantanément en acide hypo-azotique et en acide azoteux, qui forment avec l'acide sulfurique des cristaux d'acide *azoto-sulfurique*. Ce dédoublement a lieu d'après l'équation suivante: $Az^2O^7 = AzO^4 + AzO^3$.

En résumé, toutes les observations faites jusqu'à ce jour tendent à démontrer que l'acide azoteux n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté, ce qui tient sans doute à sa grande altérabilité.

DEUTOXIDE D'AZOTE OU BI-OXIDE D'AZOTE. AzO^2.

Propriétés.

Le deutoxide d'azote est gazeux, incolore, peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que le vingtième de son volume à la température de 15°.

Soumis par M. Faraday à une température très basse, et à une pression de près de 35 atmosphères, le deutoxide d'azote ne s'est pas liquéfié.

Sa densité est de 1,039.

On ne connaît ni son odeur, ni sa saveur; en effet, lorsqu'on veut le

sentir ou le goûter, il agit immédiatement sur l'air qui le transforme en acide hypo-azotique.

Le deutoxide d'azote exposé à l'air devient *rutilant*, c'est-à-dire jaune-orangé, absorbe la moitié de son volume d'oxigène, et se transforme en acide hypo-azotique; cette propriété permet de distinguer sur-le-champ le deutoxide d'azote de tous les autres gaz.

En présence de la potasse, le bi-oxide d'azote n'absorbe que le quart de son volume d'oxigène et forme de l'azotite de potasse.

Le deutoxide d'azote se transformant à l'air en acide hypo-azotique, qui est corrosif, exerce une action très vive sur l'économie animale. Il est impropre à la respiration et à la combustion; cependant quelques corps très avides d'oxigène, comme le phosphore, peuvent brûler dans le deutoxide d'azote. Un morceau de soufre enflammé que l'on plonge dans un flacon rempli de ce gaz s'y éteint complétement. Un charbon allumé s'éteint aussi dans le deutoxide d'azote.

Lorsqu'on fait passer du deutoxide d'azote sur du charbon chauffé au rouge, il se forme de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone.

Le deutoxide d'azote est absorbé par les sels de fer au minimum et les colore en brun; cette propriété est mise à profit dans l'analyse pour séparer le deutoxide d'azote des autres gaz. M. Péligot s'est assuré que la quantité de deutoxide d'azote absorbée est égale à la moitié de l'oxigène contenu dans le protoxide de fer.

Lorsqu'on fait arriver du deutoxide d'azote dans une série de flacons contenant de l'acide azotique, on obtient des liqueurs présentant les différentes teintes que nous avons indiquées en parlant de la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide azotique. Ce phénomène s'explique facilement, car le deutoxide d'azote est transformé en acide hypo-azotique dans son contact avec l'acide azotique :

$$AzO^2 + 2AzO^5 = 3AzO^4.$$

Un mélange de 4 volumes de bi-oxide d'azote et de 2 volumes d'acide sulfureux conservé dans l'eau se change peu à peu en acide sulfurique et en protoxide d'azote. Ce mélange est absorbé par les alcalis avec lesquels il forme des nitro-sulfates (Pelouze).

Composition.

Pour déterminer la composition du deutoxide d'azote, il suffit de chauffer ce gaz avec un corps avide d'oxigène, comme le sulfure de barium ou le potassium : l'oxigène est absorbé et l'on obtient un résidu d'azote dont on détermine facilement le volume.

L'expérience démontre qu'un volume de deutoxide d'azote chauffé avec du potassium, donne en se décomposant un demi-volume d'azote.

D'un autre côté, si on ajoute à la demi-densité de l'azote 0,4860 la

demi-densité de l'oxigène 0,5528, la somme de ces deux nombres 1,0388 représente exactement la densité du deutoxide d'azote trouvée par l'expérience.

Le deutoxide d'azote est donc formé de volumes égaux d'oxigène et d'azote unis sans condensation. Sa formule AzO^2 représente 4 volumes de ce gaz.

Préparation.

On prépare le deutoxide d'azote en dissolvant à froid le cuivre dans de l'acide azotique étendu, marquant 17° à l'aréomètre de Beaumé.

$$4AzO^5,HO + 3Cu = 3CuO,AzO^5 + AzO^2 + 4HO.$$

Si l'acide azotique était trop concentré, le deutoxide d'azote serait mêlé d'azote, de protoxide d'azote et de vapeurs nitreuses.

Le mercure et l'argent traités par l'acide azotique faible produisent du deutoxide d'azote très pur.

Pour préparer le deutoxide d'azote, on introduit de la tournure de cuivre dans un flacon à deux tubulures; on ajuste à l'une de ces tubulures un tube à dégagement, et à l'autre un tube à entonnoir : on remplit aux deux tiers le flacon d'eau ordinaire, et l'on y verse quelques grammes d'acide azotique au moyen du tube en entonnoir. La réaction commence presque aussitôt; il se dégage des bulles de deutoxide d'azote, qui se changent en acide hypo-azotique dès qu'elles se trouvent en contact avec l'air laissé dans le flacon; on ne recueille définitivement le gaz que lorsque tout l'air du flacon a été chassé.

On peut obtenir encore le bi-oxide d'azote en dissolvant trois parties de fer dans un excès d'acide chlorhydrique, et faisant bouillir la dissolution avec une partie d'azotate de potasse :

$$6FeCl + AzO^5 + 3HCl = 3HO + 3(Fe^2Cl^3) + AzO^2 \text{ (Pelouze)}.$$

PROTOXIDE D'AZOTE. AzO.

Ce gaz a été découvert en 1776 par Priestley.

Propriétés.

Le protoxide d'azote est gazeux à la température ordinaire, mais il n'est pas permanent. En le soumettant à la double influence d'un froid très vif et d'une pression considérable, M. Faraday a pu non seulement le liquéfier, mais encore le solidifier. Le protoxide d'azote liquéfié produit en s'évaporant un froid plus considérable que celui qui résulte de l'évaporation de l'acide carbonique liquide.

Le protoxide d'azote est incolore, inodore, d'une saveur légèrement sucrée. Sa densité est de 1,5269. Il est propre à la combustion; une allumette presque éteinte que l'on plonge dans ce gaz se rallume, mais avec moins d'énergie que dans l'oxigène.

Le protoxide d'azote est impropre à la respiration. Introduit dans les organes respiratoires, il produit une sorte d'ivresse qui lui a fait donner le nom de *gaz hilariant*.

Le protoxide d'azote soumis à l'action de la chaleur se décompose en azote et en acide hypo-azotique : $4AzO = AzO^4 + 3Az$.

Un mélange de protoxide d'azote et d'hydrogène détone sous l'influence de la chaleur ou de l'électricité, en donnant naissance à de l'eau et à de l'azote.

On reconnaît que dans cette réaction 2 volumes de protoxide d'azote absorbent 2 volumes d'hydrogène, et qu'il reste 2 volumes d'azote.

$$\underbrace{AzO}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{H}_{2\text{ vol.}} = HO + \underbrace{Az}_{2\text{ vol.}}$$

Deux volumes de protoxide d'azote contiennent donc 1 volume d'oxigène et deux volumes d'azote.

Le protoxide d'azote entretient la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, etc.; mais ces combustions sont moins énergiques que dans l'oxigène pur.

L'eau dissout la moitié de son volume de protoxide d'azote; l'alcool en dissout une fois et demie son volume.

Analyse.

Si l'on chauffe un volume de protoxide d'azote avec du potassium, l'oxigène est absorbé, et il reste un volume d'azote.

Si l'on retranche de la densité du protoxide d'azote la densité de l'azote, on trouve pour reste un nombre qui se rapproche beaucoup de la demi-densité de l'oxigène :

1,5269	= densité du protoxide d'azote ;
0,9720	= densité de l'azote.
0,5549	= demi-densité de l'oxigène.

Un volume de protoxide d'azote est donc formé d'un volume d'azote et d'un demi d'oxigène.

La formule du protoxide d'azote, AzO, qui représente l'équivalent du gaz, correspond à deux volumes. On tire des données précédentes la composition en centièmes du protoxide d'azote :

Az	=	63,64
O	=	36,36
AzO	=	100,00

Le protoxide d'azote, étant le premier degré de combinaison de l'azote et de l'oxigène, peut servir à fixer l'équivalent de l'azote par la proportion suivante :

$$26{,}36 : 63{,}64 :: 100 : x.$$
$$x = 175.$$

Cet équivalent a déjà été déduit précédemment de la composition de l'acide azotique.

Préparation.

On obtient le protoxide d'azote en soumettant à l'action d'une chaleur graduée l'azotate d'ammoniaque ; ce sel se dédouble alors de la manière la plus nette en protoxide d'azote et en eau :

$$AzH^3, HO, AzO^5 = 4HO + 2AzO.$$

L'expérience se fait dans une petite cornue en verre, dans laquelle on introduit quelques grammes d'azotate d'ammoniaque ; le gaz est recueilli sur l'eau, ou mieux sur une dissolution saturée de sel marin, qui en dissout moins que l'eau pure.

Si la décomposition était conduite trop rapidement, le protoxide d'azote serait mêlé d'azote, de bi-oxide d'azote, ou de vapeurs rutilantes, et le dégagement de gaz se ferait avec une rapidité qui pourrait déterminer une détonation.

MM. Millon et Reiset ont reconnu que l'azotate d'ammoniaque chauffé avec du platine divisé ne se décompose plus en eau et en protoxide d'azote, et qu'il se change entièrement, vers 160°, en eau, en acide azotique et en azote :

$$5(AzH^3,HO,AzO^5) = 2AzO^5 + 8Az + 20HO.$$

L'azotate d'ammoniaque, chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, peut se décomposer comme par la chaleur en eau et en protoxide d'azote. Toutefois cette réaction ne fournit jamais un gaz pur (Pelouze).

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXIGÈNE.

Le chlore en se combinant avec l'oxigène donne naissance aux composés suivants :

Acide hypochloreux. . . = ClO ;
— chloreux. . . . . = ClO^3 ;
— hypochlorique. . . = ClO^4 ;
— chlorique. . . . . = ClO^5 ;
— perchlorique. . . . = ClO^7 ;
— chlorochlorique. . = $2ClO^5,ClO^3$;
Acide chloroperchlorique = $2ClO^7,ClO^3$.

ACIDE CHLORIQUE. ClO^5, HO.

L'acide chlorique a été isolé pour la première fois par M. Gay-Lussac. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; quand on veut le déshydrater, il se décompose en acide hypochlorique et en oxigène.

Propriétés.

L'acide chlorique est liquide, sans odeur, incolore, fortement acide, soluble dans l'eau en toutes proportions.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une dissolution d'acide chlorique, elle commence d'abord par se concentrer, et se décompose ensuite en oxigène et en acide chloreux, ou bien en un mélange d'acide perchlorique, de chlore et d'oxigène.

$$ClO^5 = ClO^3 + O^2;$$
$$2ClO^5 = Cl + O^3 + ClO^7.$$

Le chlore et le brome n'exercent aucune action sur l'acide chlorique, tandis que l'iode sépare le chlore de cet acide, et s'empare de son oxigène pour former de l'acide iodique.

L'acide sulfureux change l'acide chlorique en acide chlorhydrique en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique : $4SO^2 + ClO^5,HO = 4SO^3 + ClH$.

L'acide chlorhydrique, dans son contact avec l'acide chlorique, produit une espèce d'eau régale, et dégage du chlore ou un mélange d'acide hypochlorique et de chlore :

$$ClO^5 + 5(HCl) = 5HO + 6Cl;$$
$$ClO^5 + HCl = HO + ClO^4 + Cl.$$

L'acide azotique n'attaque l'acide chlorique que lorsqu'il est à l'état fumant, et le transforme en acide perchlorique.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide chlorique, et donne naissance à du soufre et à du chlore : $ClO^5 + 5HS = 5HO + S^5 + Cl$.

L'acide chlorique, ayant peu de stabilité, doit être considéré comme un oxidant énergique : il agit vivement sur tous les corps organiques. Il enflamme l'alcool et brûle le papier, etc. L'acide chlorique colore d'abord en rouge la teinture de tournesol et la détruit ensuite. Les propriétés oxidantes de l'acide chlorique se retrouvent encore, comme nous le verrons plus tard, dans ses combinaisons salines.

Analyse.

L'analyse de l'acide chlorique est fondée sur la propriété que possède le chlorate de potasse de se décomposer par la chaleur en oxigène et en chlorure de potassium KCl, dont la composition est connue.

100 parties de chlorate de potasse laissent un résidu de 60,84 de chlo-

rure de potassium. La différence, c'est-à-dire 39,16, représente donc l'oxigène contenu dans 100 p. de chlorate de potasse. Ces quantités sont entre elles dans le rapport d'un équivalent de chlorure de potassium à 6 équivalents d'oxigène; on voit donc que le chlorate de potasse peut être exprimé par la formule KO,ClO^5, et que l'acide chlorique est formé de :

		En centièmes.
Un équivalent de chlore.	= 443,20	— 46,90
Cinq équivalents d'oxigène.	= 500,00	— 53,10
Un équivalent d'acide chlorique anhydre	= 943,20	

C'est cette quantité d'acide chlorique (943,20) qui sature un équivalent d'une base MO pour former un chlorate neutre.

Préparation.

L'acide chlorique se prépare ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique :

$$3(KO,ClO^5) + 2SiFl^3,3HFl = 3HO + 2SiFl^3,3KFl + ClO^5.$$

On fait d'abord une dissolution chaude et concentrée de chlorate de potasse, on y verse peu à peu l'acide hydrofluosilicique jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité. La liqueur filtrée contient l'acide chlorique mêlé avec l'acide hydrofluosilicique employé en excès. On la sature par de l'eau de barite qui forme avec ce dernier acide un précipité insoluble, et avec l'acide chlorique un sel au contraire très soluble. Le chlorate de barite est enfin décomposé par l'acide sulfurique employé en quantité telle que la liqueur ne contienne ni sel de barite, ni acide sulfurique en excès. Il ne reste plus qu'à concentrer à une douce chaleur l'acide chlorique en arrêtant l'évaporation au moment où la liqueur commence à jaunir.

Usages.

L'acide chlorique est quelquefois employé pour reconnaître ou doser la potasse; il forme en effet avec cette base un sel très peu soluble dans l'eau froide.

ACIDE PERCHLORIQUE. ClO^7.

L'acide perchlorique a été découvert par le comte Frédéric Stadion, et examiné principalement par Serullas et M. Gay-Lussac.

Propriétés.

On connaît l'acide perchlorique à l'état anhydre. Il est solide, très soluble dans l'eau, très acide, inodore; il se volatilise à 140°. Il résiste à une température d'un rouge sombre sans se décomposer, mais au rouge vif, les deux éléments qui le composent se séparent. Les acides sulfhydrique,

sulfureux, chlorhydrique qui agissent sur l'acide chlorique n'exercent aucune action sur l'acide perchlorique.

Cet acide n'enflamme à froid ni l'alcool ni le papier, et ne détruit pas le tournesol. L'acide perchlorique est donc beaucoup plus stable que l'acide chlorique.

Analyse.

On détermine la composition de l'acide perchlorique comme celle de l'acide chlorique en chauffant le perchlorate de potasse, et appréciant les quantités d'oxigène et de chlorure de potassium qui se produisent dans cette décomposition. On trouve ainsi que l'acide perchlorique est formé de :

		En centièmes.
Chlore	443,20	— 38,77
Oxigène	700	— 61,23
ClO^7 =	1143,20	100,00

Préparation.

1° On peut retirer l'acide perchlorique du perchlorate de potasse en suivant un procédé tout à fait semblable à celui qui a été décrit en parlant de l'acide chlorique; il consiste à décomposer le perchlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, à former ensuite un perchlorate de barite soluble qu'on décompose par l'acide sulfurique. Pour enlever l'excès d'acide hydrofluosilicique, on ajoute dans la liqueur de la silice en gelée qui forme du fluorure de silicium qui se volatilise; l'acide perchlorique peut être aussi concentré par la distillation; il se volatilise d'abord un acide très faible; le point d'ébullition s'élève insensiblement, et se fixe bientôt à 200°; l'acide qui passe est alors très concentré; sa densité est de 1,65.

2° On prépare aussi l'acide perchlorique en distillant une partie du perchlorate de potasse avec deux parties d'acide sulfurique contenant un dixième de son poids d'eau. La distillation doit être faite à 150°; on obtient d'abord un mélange d'acide perchlorique, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique; on précipite les acides chlorhydrique et sulfurique au moyen de la barite et de l'oxide d'argent. Pour concentrer l'acide perchlorique, on le distille de nouveau sur l'acide sulfurique qui lui enlève toute son eau. Cette opération donne quelquefois lieu à des détonations et doit être conduite avec prudence.

3° On produit encore de l'acide perchlorique en exposant au soleil un composé de chlore et d'oxigène moins oxigéné que cet acide; l'acide chloreux, par exemple, sous l'influence de la radiation solaire, se transforme en acide hypochloreux et en acide perchlorique : $3ClO^3 = 2ClO + ClO^7$.

Usages.

L'acide perchlorique est employé avec plus d'avantage que l'acide chlorique pour précipiter les sels de potasse, car le perchlorate de potasse est encore moins soluble dans l'eau froide que le chlorate.

ACIDE CHLOREUX. ClO^3.

L'acide chloreux a été découvert et étudié par M. Millon.

Propriétés.

L'acide chloreux est gazeux, d'une fixité remarquable; il est d'un jaune verdâtre; son odeur rappelle celle du chlore. Exposé à un froid de — 15°, il ne se liquéfie pas. Il décolore le tournesol et le sulfate d'indigo; sa densité est de 2,646.

Il est soluble dans l'eau qui peut en prendre 5 ou 6 fois son volume à la température ordinaire; cette dissolution est d'un jaune d'or. Elle décolore le tournesol, l'indigo; elle n'attaque ni l'or, ni le platine, ni l'antimoine.

Le pouvoir colorant de l'acide chloreux est très intense.

Cet acide se décompose par la chaleur en donnant de l'acide perchlorique, du chlore et de l'oxigène. Cette décomposition se détermine en général à 57°, elle est accompagnée d'une légère détonation : $3ClO^3 = ClO^7 + O^2 + Cl^2$.

Les métalloïdes sont attaqués très vivement par l'acide chloreux; dans ces réactions il se produit souvent des détonations.

L'acide chloreux se combine avec des bases, et forme des sels cristallisés; son affinité pour les bases s'exerce du reste avec lenteur.

Préparation.

Cet acide prend naissance lorsqu'on désoxide l'acide chlorique. Ainsi le deutoxide d'azote transforme l'acide chlorique en acide chloreux : $3ClO^5 + 2AzO^2 = 3ClO^3 + 2AzO^5$.

L'acide arsénieux agit de la même manière, et donne de l'acide chloreux pur : $ClO^5 + AsO^3 = AsO^5 + ClO^3$.

Pour déterminer la réaction précédente, on doit distiller un mélange de chlorate de potasse, d'acide arsénieux et d'acide azotique.

On prend 15 parties d'acide arsénieux, 20 de chlorate de potasse, 60 d'acide azotique et 20 d'eau.

On prépare encore l'acide chloreux en chauffant un mélange de 1 partie d'acide tartrique, 4 parties de chlorate de potasse, 6 d'acide azotique et 8 d'eau.

La température ne doit pas dépasser 50°; le gaz est desséché au moyen du chlorure de calcium.

ACIDE CHLOROCHLORIQUE. $2ClO^5,ClO^3$.

M. Millon admet qu'en traitant le chlorate de potasse par l'acide chlorhydrique, il se forme un gaz qui doit être considéré comme une combinaison d'acide chlorique et d'acide chloreux.

L'acide chlorochlorique se liquéfie dans un mélange réfrigérant, bout à 32° et détone à 70°.

La formule suivante rend compte de sa production :

$$3(KO,ClO^5) + 5HCl = 3KCl + 5HO + 2ClO^5,ClO^3.$$

ACIDE CHLOROPERCHLORIQUE. $2ClO^7,ClO^3$.

Nous avons dit précédemment que l'acide chloreux sous l'influence de la lumière donnait naissance à de l'acide perchlorique.

D'après M. Millon, lorsqu'on expose à la lumière de l'acide chloreux humide, il se forme un liquide rouge qui est l'*acide chloroperchlorique*.

ACIDE HYPOCHLORIQUE. ClO^4.

Cet acide a été découvert par Davy, et nommé successivement, *oxide de chlore*, *acide chloreux*, etc.

Propriétés.

L'acide hypochlorique est un liquide d'un rouge foncé, qui bout vers 20° et donne alors un gaz d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore; son odeur est désagréable, et rappelle à la fois celle du caramel et du chlore; sa densité est de 2,315.

Il détruit le tournesol sans le rougir.

L'eau à la température de 4° peut dissoudre 20 fois son volume de ce gaz, et se colore en jaune-verdâtre. Sa saveur est astringente et corrosive; M. Faraday a solidifié l'acide hypochlorique en une masse cristalline friable, d'un rouge orangé, en le soumettant à un froid considérable.

Il est peu stable, et se détruit lorsqu'on l'expose à la radiation solaire. Chauffé à 65° il détone violemment en se transformant en chlore et en oxigène.

L'acide hypochlorique liquide détone souvent avec la plus grande violence, même à 20°.

L'électricité agit sur cet acide comme la chaleur.

Le phosphore, le soufre, l'acide chlorhydrique, le décomposent souvent avec détonation. L'acide hypochlorique ne se combine pas avec les bases, et donne toujours, d'après M. Millon, un mélange de chlorite et de chlorate :

$$2ClO^4 + 2MO = MO,ClO^3 + MO,ClO^5.$$

L'acide hypochlorique peut donc être considéré comme un acide double, analogue à l'acide hypoazotique : $2ClO^4 = ClO^5,ClO^3$.

Composition.

M. Gay-Lussac a fait connaître un procédé d'analyse qui permet de déterminer facilement la composition de l'acide hypochlorique.

Ce procédé consiste à faire communiquer un petit tube de verre, dans lequel se produit l'acide hypochlorique avec un autre tube de verre presque capillaire, au milieu duquel on a soufflé une série de boules. (Pl. 11, fig. 3.)

On chauffe au moyen de quelques charbons la partie du tube capillaire la plus rapprochée du tube où se forme le gaz; l'acide hypochlorique se décompose rapidement, et bientôt les produits de sa décomposition, c'est-à-dire un mélange de chlore et d'oxigène, se rendent dans les boules.

On coupe alors une de ces boules au moyen d'une lime; on porte rapidement le mélange gazeux qu'elle renferme dans une eau alcaline qui absorbe le chlore et laisse l'oxigène. Ce gaz est mesuré dans un tube gradué. On déduit le volume du chlore de celui même de la boule dont on a retranché le volume de l'oxigène.

L'expérience peut être répétée autant de fois que l'appareil contient de boules.

On trouve ainsi que le mélange gazeux provenant de la décomposition de l'acide hypochlorique contient un volume d'oxigène et un demi-volume de chlore. En ajoutant à la densité de l'oxigène la demi-densité du chlore, on obtient la densité de l'acide hypochlorique :

1,1057 = densité de l'oxigène;
1,2200 = demi-densité de chlore;

2,3257 = densité calculée de l'acide hypochlorique.

Donc un volume d'acide hypochlorique est formé d'un volume d'oxigène et d'un demi-volume de chlore, et la formule ClO^4 représente 4 volumes d'acide hypochlorique.

Préparation.

L'acide hypochlorique se prépare toujours en traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique :

$$3KO,ClO^5, + 3SO^3,HO = 3KO,SO^3, + 3HO + ClO^7 + 2ClO^4.$$

Cette préparation exige de grandes précautions; elle est accompagnée souvent d'explosions violentes. M. Millon recommande de placer 100 gr. d'acide sulfurique dans un mélange refrigérant, et de jeter dans l'acide 40 grammes de chlorate de potasse.

Lorsque la liqueur a pris une coloration d'un rouge de sang, on l'in-

troduit dans un ballon à col bien sec, et l'on chauffe au bain-marie à 30°. Le gaz peut être alors recueilli dans l'eau ou condensé par le froid. Le plus souvent, on ne prépare qu'une très petite quantité de gaz hypochlorique; on introduit quelques grammes de chlorate de potasse dans un tube fermé par un bout, et l'on chauffe ce sel au bain-marie avec plusieurs fois son poids d'acide sulfurique affaibli. Le tube doit être à peu près rempli par ce mélange, et le gaz est conduit par des tubes de très petits diamètres dans un flacon plein d'air.

ACIDE HYPOCHLOREUX. ClO.

Propriétés.

L'acide hypochloreux est un liquide d'un rouge de sang artériel, d'une odeur vive et pénétrante, qui rappelle celle du chlore et de l'iode. Il entre en ébullition à + 20°, et produit une vapeur jaune-rougeâtre, d'une densité de 2,977. L'eau dissout environ 200 fois son volume de vapeur d'acide hypochloreux ou plus des trois quarts de son poids. Cette dissolution possède une couleur jaune foncée; elle exerce une action très vive sur la peau, qu'elle désorganise; elle détruit les matières colorantes en agissant sur elles par ses deux éléments, le chlore et l'oxigène. M. Gay-Lussac a démontré qu'en traitant par un excès d'oxide de mercure un volume de chlore représenté par un litre, il se forme un demi-litre de gaz acide hypochloreux qui a exactement le même pouvoir décolorant qu'un litre de chlore; et comme la moitié du chlore employé passe sur l'oxide de mercure, on peut conclure avec certitude: 1° qu'à volumes égaux le gaz acide hypochloreux possède un pouvoir décolorant double de celui du chlore; 2° que le chlore et l'oxigène ont, dans l'acide hypochloreux, le même pouvoir décolorant.

L'acide hypochloreux étant formé de 2 volumes de chlore contre un seul volume d'oxigène, il est évident que l'oxigène possède à volume égal un pouvoir décolorant double de celui du chlore. Il résulte encore de ce qui précède, qu'une dissolution aqueuse saturée d'acide hypochloreux et qui en contient 200 fois son volume, agira sur les matières colorantes, comme une dissolution qui contiendrait 400 volumes de chlore.

L'eau chargée d'acide hypochloreux dégage du chlore par son contact avec l'acide chlorhydrique : $ClO + HCl = HO + 2Cl$.

Si on refroidit préalablement la dissolution, on remarque une abondante cristallisation d'hydrate de chlore.

L'acide hypochloreux doit être regardé comme un oxidant énergique. Il forme dans les sels de plomb un précipité d'acide plombique (oxide puce), et il transforme rapidement le sulfure de plomb en sulfate. Cette dernière propriété peut être mise à profit pour blanchir des peintures à la céruse, noircies par des émanations sulfureuses.

L'acide hypochloreux possède, ainsi que l'a démontré M. Gay-Lussac, la propriété curieuse d'oxider le chlorure de potassium et de le transformer en chlorate de potasse.

L'arsenic, le phosphore, l'antimoine, le charbon, le chlorure d'argent, certains gaz, comme l'hydrogène, l'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque, déterminent, à la température ordinaire, la décomposition de l'acide hypochloreux liquide. Cette décomposition est quelquefois accompagnée d'une violente détonation, et les corps qui la provoquent ne sont pas toujours altérés par l'acide hypochloreux.

Cet acide peut donc être comparé à l'eau oxigénée pour la facilité avec laquelle ses éléments se dissocient sous l'influence de certains corps qui n'agissent que par leur présence. Ce genre de décomposition est surtout remarquable lorsqu'on met l'acide hypochloreux en présence du chlorure d'argent.

Composition.

On peut déterminer la composition de l'acide hypochloreux au moyen de l'appareil que M. Gay-Lussac a employé pour analyser l'acide hypochlorique. On trouve ainsi qu'un volume d'acide hypochloreux est formé d'un volume de chlore et d'un demi-volume d'oxigène. Ce résultat est confirmé par le calcul.

En effet, la densité du chlore et la demi-densité de l'oxigène donnent exactement la densité de l'acide hypochloreux.

2,4460 = un volume de chlore ;
0,5528 = un demi-volume de chlore ;

2,9923 = densité calculée de l'acide hypochloreux.

La formule ClO représente donc 2 volumes d'acide hypochloreux ; M. Gay-Lussac s'est assuré que la quantité d'acide hypochloreux qui sature un équivalent de base, est précisément la quantité qui se trouve représentée par la formule ClO.

M. Balard a fait l'analyse de l'acide hypochloreux par un procédé différent, qui consiste à déterminer la quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut employer pour décomposer un volume connu d'acide hypochloreux.

Il a reconnu que 2 volumes d'acide hypochloreux exigent pour se décomposer 4 volumes d'acide chlorhydrique, et qu'il se forme de l'eau et 4 volumes de chlore.

On connaît la composition de l'acide chlorhydrique ; on sait que 4 volumes de cet acide contiennent 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène : sur les 4 volumes de chlore résultant de la décomposition de l'acide hypochloreux, 2 ont donc été donnés par l'acide chlorhydrique, et 2 par l'acide hypochloreux.

Les 2 volumes d'hydrogène de l'acide hydrochlorique se sont combi-

nés nécessairement à 1 volume d'oxigène contenu dans l'acide hypochloreux pour former de l'eau.

On voit que 2 volumes d'acide hypochloreux contiennent 2 volumes de chlore ou un équivalent, et 1 volume d'oxigène ou un équivalent. Ce mode d'analyse donne donc les mêmes résultats que la méthode précédente.

Préparation.

M. Balard a le premier isolé l'acide hypochloreux en introduisant du peroxide de mercure en suspension dans l'eau, dans de grands flacons remplis de chlore. Il se forme du chlorure ou de l'oxichlorure de mercure et de l'acide hypochloreux : $2Cl + HgO = HgCl + ClO$.

La dissolution d'acide hypochloreux qu'on obtient ainsi est distillée dans le vide à + 15°; le liquide distillé traité par un sel très avide d'humidité comme l'azotate de chaux, donne de l'acide hypochloreux gazeux.

Le moyen le plus simple pour préparer l'acide hypochloreux consiste à faire passer un courant de chlore dans un tube rempli d'oxide rouge de mercure. L'oxide de mercure qu'on doit préférer pour cette préparation est celui qui a été obtenu par précipitation ; avant de s'en servir, on doit le calciner à une température voisine du terme où il commence à se décomposer.

Dans la réaction du chlore sur l'oxide de mercure, il se développe assez de chaleur pour décomposer quelquefois l'acide hypochloreux : aussi doit-on maintenir le tube qui contient l'oxide rouge de mercure à une basse température en l'entourant de glace.

Le gaz acide hypochloreux est reçu dans des flacons remplis d'air, parce qu'il attaque le mercure, et est très soluble dans l'eau. Lorsqu'on veut le liquéfier, on le reçoit dans un tube ou dans un matras d'essai, placé dans un mélange réfrigérant (Pelouze).

M. Gay-Lussac a proposé de préparer l'acide hypochloreux gazeux en remplissant des flacons de chlore, et en y introduisant un excès d'oxide de mercure.

Usages.

Jusqu'à présent l'acide hypochloreux libre n'a pas été employé ; mais les arts tirent un grand parti des combinaisons de cet acide avec les bases ; elles portent le nom de chlorures décolorants.

COMBINAISONS DU BROME AVEC L'OXIGÈNE.

ACIDE BROMIQUE. BrO^5.

Propriétés.

L'acide bromique présente une grande analogie avec l'acide chlorique ; comme cet acide, il ne peut exister à l'état anhydre. Il est faiblement acide, rougit d'abord le tournesol et le décolore ensuite ; les acides sulfureux, sulfhydrique et tous les hydracides en opèrent la décomposition. L'acide sulfurique détruit l'acide bromique, s'empare de son eau et dégage de l'oxigène et du brome.

Composition.

On analyse l'acide bromique en décomposant le bromate de potasse par la chaleur, et en déterminant la quantité d'oxigène qui se dégage, et le poids du bromure de potassium qui se forme.

On trouve ainsi que l'acide bromique est composé de

1000,00 = brome ;
500,00 = oxigène ;
1500,00 = acide bromique.

C'est cette quantité qui sature un équivalent de base.

Préparation.

L'acide bromique prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Dans l'action du brome sur la potasse ; $6Br + 6KO = KO,BrO^5 + 5KBr$.

2° Dans la décomposition du chlorure de brome par l'eau ; $BrCl^5 + 5HO = 5HCl + BrO^5$.

Pour purifier cet acide on forme un bromate de barite cristallisé, que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

ACIDE HYPOBROMEUX.

M. Balard a fait entrevoir l'existence d'un composé de brome et d'oxigène, BrO, correspondant à l'acide hypochloreux. L'acide hypobromeux se formerait comme l'acide hypochloreux dans la réaction du brome sur la potasse étendue et en excès.

On voit donc que la série d'oxidation du brome n'est pas à beaucoup près aussi complète que celle du chlore.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC L'OXIGÈNE.

On connaît à l'état de liberté trois combinaisons d'iode et d'oxigène ; la première, l'acide hepta-iodique, a pour formule IO^7 ; la seconde, l'acide iodique, est représentée par IO^5 ; la troisième, l'acide hypo-iodique, a pour formule IO^4. Quelques expériences semblent indiquer en outre l'existence d'un acide iodeux IO^3.

ACIDE IODIQUE. IO^5.

Propriétés.

L'acide iodique est solide, cristallisable en tables à six faces ; il est soluble dans l'eau, rougit d'abord le tournesol et le décolore ensuite au bout de quelque temps.

Il peut déterminer l'oxidation d'un assez grand nombre de métaux.

Il est peu stable ; traité par l'acide sulfureux ou l'acide sulfhydrique, il est décomposé et donne un dépôt d'iode.

Les expériences de M. Millon indiquent que l'acide iodique peut exister sous trois états :

1° En combinaison avec un équivalent d'eau : (IO^5,HO) : cet hydrate se dépose à froid, d'une dissolution aqueuse concentrée.

2° En combinaison avec 1/3 d'équivalent d'eau : $IO^5,1/3\,HO$ ou $(IO^5)^3,HO$. On prépare cet acide en maintenant l'acide iodique monohydraté à 130°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids : il se forme aussi lorsqu'on mêle l'acide à un équivalent d'eau avec un excès d'alcool anhydre.

3° A l'état anhydre (IO^5). On l'obtient sous ce dernier état en desséchant à 170° les hydrates précédents.

A une température inférieure au rouge sombre, l'acide iodique se décompose en oxigène et en iode, sans donner d'acide hepta-iodique.

L'alcool anhydre ne dissout pas l'acide iodique ; mais lorsqu'il est mêlé à de l'eau, il le dissout en quantité considérable.

L'acide iodique peut, comme l'a reconnu Davy, se combiner avec plusieurs autres acides ; M. Millon a étudié particulièrement la combinaison de l'acide sulfurique avec l'acide iodique. Il a reconnu que lorsqu'on soumet cette combinaison à l'influence de la chaleur, il se produit de l'oxigène et de l'acide hypo-iodique qui a pour formule IO^4.

Il se formerait en outre dans cette décomposition, d'après M. Millon, un acide double particulier, qui pourrait être considéré comme une combinaison d'acide iodeux et d'acide hypo-iodique ayant pour formule $4IO^4,IO^3$.

Analyse.

On détermine la composition de l'acide iodique en décomposant par la chaleur l'iodate de potasse. On prouve ainsi que cet acide est formé de :

1586,00 = iode ;
500,00 = oxigène ;

2086,00 = un équivalent d'acide iodique.

Préparation.

1° On peut préparer l'acide iodique en oxidant l'iode par l'acide azotique fumant; on opère en général sur une partie d'iode et 5 parties d'acide azotique fumant : 4 parties d'iode donnent 5 p. 1/2 d'acide iodique.

Dans cette préparation il faut avoir le soin d'enlever préalablement l'acide hypo-azotique qui peut se trouver en dissolution dans l'acide azotique, parce que l'acide hypo-azotique réduit facilement l'acide iodique.

2° On doit à M. Liebig un procédé de préparation de l'acide iodique, qui consiste à mêler de l'iode avec 8 fois son poids d'eau, et à faire passer du chlore dans la liqueur jusqu'à ce que tout l'iode soit dissous. Il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique

$$5Cl + 5HO + I = 5HCl + IO^5.$$

On sature la liqueur par du carbonate de soude; on la précipite par du chlorure de barium qui produit de l'iodate de barite cristallisé à peine soluble dans l'eau. L'iodate de barite est mis en ébullition pendant une demi-heure avec l'acide sulfurique étendu, qui le décompose en formant de l'acide iodique et du sulfate de barite insoluble; 9 p. d'iodate de barite sec doivent être traitées par un mélange de 2 p. d'acide sulfurique concentré, et de 10 à 12 p. d'eau. On amène par la concentration la liqueur en consistance sirupeuse; elle abandonne au bout de quelques jours des cristaux volumineux d'acide iodique.

3° D'après M. Millon, on prépare très facilement l'acide iodique en traitant l'iode par un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse : on opère sur 40 gr. d'iode, 75 gr. de chlorate de potasse, 1 gr. d'acide azotique et 400 gr. d'eau. L'acide iodique est précipité d'abord à l'état d'iodate de barite comme dans le procédé de M. Liebig, et l'iodate de barite est ensuite décomposé par l'acide sulfurique.

ACIDE HEPTA-IODIQUE. IO^7.

Cet acide a été découvert par MM. Magnus et Ammermüller.

Propriétés.

L'acide hepta-iodique est solide ; il cristallise sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques, inaltérables à l'air ; il se décompose facilement par la chaleur en dégageant des vapeurs d'iode et de l'oxigène.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa propriété caractéristique est de former avec la soude un sel basique à peine soluble dans l'eau.

Préparation.

Cet acide prend naissance lorsqu'on traite de l'iodate de soude très alcalin par un courant de chlore : $NaO,IO^5 + 3NaO + 2Cl = 2NaCl + (NaO)^2,IO^7$.

L'hepta-iodate de soude bibasique est transformé en hepta-iodate d'argent qui se décompose dans l'eau en un sel basique et acide hepta-iodique. On peut aussi faire avec l'hepta-iodate de soude un sel de plomb, et décomposer ce sel par l'acide sulfurique étendu.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXIGÈNE.

Les seules combinaisons connues du soufre avec l'oxigène ont été pendant longtemps l'acide sulfureux SO^2, et l'acide sulfurique SO^3.

Plus tard, on découvrit deux nouveaux acides oxigénés du soufre ; l'un, moins oxigéné que l'acide sulfureux, fut nommé acide hyposulfureux S^2O^2 ; l'autre, moins oxigéné que l'acide sulfurique, fut appelé acide hyposulfurique S^2O^5. Jusqu'alors les règles de la nomenclature suffisaient pour désigner ces quatre acides ; mais de nouveaux composés, également formés de soufre et d'oxigène, ont été trouvés récemment ; il a fallu leur donner des dénominations particulières. Ces nouveaux acides peuvent être placés à côté de l'acide hyposulfurique S^2O^5 ; ils contiennent tous une même quantité d'oxigène, tandis que les équivalents de soufre augmentent comme les nombres 3, 4 et 5.

On a proposé de désigner cette série sous le nom de *série thionique*, de θεῖον, soufre ; elle comprend quatre acides, savoir :

L'acide dithionique	S^2O^5	acide hyposulfurique de MM. Gay-Lussac et Welter.
L'acide trithionique	S^3O^5	acide sulfhyposulfurique de M. Langlois.
L'acide tétrathionique	S^4O^5	acide hyposulfurique bisulfuré de MM. Fordos et Gelis.
L'acide pentathionique	S^5O^5	acide découvert récemment par MM. Fordos et Gelis.

ACIDE SULFUREUX. SO^2.

L'acide sulfureux est le composé oxigéné du soufre que l'on produit avec le plus de facilité.

Cet acide peut exister sous les trois états, gazeux, liquide et solide.

Propriétés de l'acide sulfureux gazeux.

L'acide sulfureux gazeux est incolore, impropre à la respiration et à la combustion; sa saveur est acide et désagréable; son odeur irritante et caractéristique est celle du soufre brûlé. Cet acide agit sur les poumons et excite la toux. Il rougit d'abord la teinture de tournesol et la décolore ensuite. Sa densité est de 2,234.

Il se liquéfie par un froid de — 15°. M. Faraday l'a obtenu à l'état solide en le soumettant à la double influence d'un froid très vif et d'une forte pression.

Le gaz sulfureux est impropre à la combustion; aussi en jetant du soufre dans une cheminée dont la suie est enflammée, on détermine la combustion du soufre, qui, se transformant en acide sulfureux, absorbe l'oxigène de l'air et éteint le feu rapidement.

L'oxigène sec n'agit pas à froid sur l'acide sulfureux; sous l'influence de la mousse de platine et de la chaleur, il le transforme en acide sulfurique anhydre. L'hydrogène et le carbone à une température élevée décomposent l'acide sulfureux, et se combinent à la fois avec l'oxigène et le soufre contenus dans cet acide.

Lorsqu'on expose à la radiation solaire un mélange de chlore et d'acide sulfureux, on obtient un nouveau corps appelé *acide chlorosulfurique* (SO^2Cl), dont on doit la découverte à M. Regnault.

Ce corps est liquide et entre en ébullition à 78°; il est décomposé par l'eau ou par les bases en acide sulfurique et en acide chlorhydrique; $SO^2Cl + HO = SO^3 + HCl$.

Le chlore humide agit aussi sur l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique : $SO^2 + HO + Cl = SO^3 + HCl$.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide sulfureux à la température ordinaire, et sous l'influence de l'humidité, en produisant de l'eau et du soufre. $2HS + SO^2 = 2HO + S^3$.

L'acide azotique agit vivement sur l'acide sulfureux, même à la température ordinaire, et le transforme en acide sulfurique; il se dégage du deutoxide d'azote ou de l'acide hypo-azotique.

$$3\,SO^2 + AzO^5, HO = 3SO^3, HO + AzO^2.$$
$$SO^2 + AzO^5, HO = SO^3, HO + AzO^4.$$

Cette réaction est utilisée dans la préparation en grand de l'acide sulfurique.

L'acide sulfureux est soluble dans l'eau, et peut même former un hydrate cristallin qui se dépose lorsqu'on fait arriver du gaz sulfureux humide dans un vase refroidi à — 10°,

L'eau dissout environ 27 fois son volume d'acide sulfureux à la température de 20° et à la pression de 0m,76.

La dissolution d'acide sulfureux présente toutes les propriétés chimiques du gaz sulfureux. Elle se comporte comme un acide énergique, et peut même dissoudre plusieurs métaux en dégageant de l'hydrogène. On doit la conserver à l'abri du contact de l'air, parce que l'acide sulfureux absorbe rapidement l'oxigène et se transforme en acide sulfurique.

L'acide sulfureux a la propriété de décolorer la plupart des matières colorantes; ainsi, des violettes que l'on plonge dans une dissolution d'acide sulfureux deviennent en peu de temps complétement blanches. Cet acide en blanchissant les matières colorantes ne les détruit pas; lorsqu'on plonge les violettes décolorées par l'acide sulfureux dans une liqueur alcaline, l'acide sulfureux se trouvant neutralisé par la base, les violettes se colorent en vert; cette couleur verte provient de la réaction de la liqueur alcaline sur la couleur bleue de la violette qui s'est régénérée.

La propriété que présente l'acide sulfureux d'agir sur certaines matières colorantes est utilisée dans le blanchiment de la soie et de la laine; ces substances ne peuvent être blanchies par le chlore, qui leur communiquerait une teinte jaunâtre.

La théorie de la réaction de l'acide sulfureux sur les matières colorantes n'est pas encore complétement établie; quelques chimistes pensent que l'acide sulfureux, en raison de son affinité pour l'oxigène, décolore les substances colorantes en leur enlevant de l'oxigène; d'autres admettent que l'acide sulfureux décompose l'eau en produisant de l'acide sulfurique et de l'hydrogène, qui, à l'état naissant, se combinerait à la matière colorante pour former *un hydrure incolore*. Il paraît certain que, dans quelques cas, l'acide sulfureux ne fait que s'unir à la matière colorante pour produire une combinaison incolore.

L'acide sulfureux réagit sur l'acide hypo-azotique et forme un composé solide cristallisant en prismes droits rectangulaires à quatre pans que nous nommerons *acide azoto-sulfurique*.

Ce corps a été examiné récemment avec le plus grand soin par M. de Laprovostaye, qui en a fixé les principales propriétés et la composition.

L'acide azotosulfurique a pour formule S^2AzO9; on peut l'obtenir facilement en faisant réagir dans un tube de verre fermé aux deux bouts un mélange d'acide sulfureux liquide et d'acide hypo-azotique. Il se dépose bientôt dans le tube des cristaux d'acide azotosulfurique, et il se forme en outre un liquide bleu dont la nature n'a pas été déterminée.

L'acide azotosulfurique se produit encore, selon M. Gay-Lussac, en mettant en contact de l'acide sulfurique monohydraté et de l'acide hypoazotique :

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9.$$

L'acide azotosulfurique mis dans l'eau se décompose en produisant de l'acide sulfurique et des vapeurs nitreuses qui se dégagent. On peut le chauffer sans le décomposer ; il entre en fusion à 230° et produit un liquide jaune qui se prend en masse soyeuse par le refroidissement et se volatilise à une température plus élevée.

Plusieurs hypothèses ont été émises sur la constitution de l'acide azotosulfurique. On peut en effet représenter sa composition de différentes manières :

$$S^2AzO^9 \begin{cases} 2SO^2 + AzO^5. \\ 2SO^3 + AzO^3. \\ S^2O^5 + AzO^4. \end{cases}$$

Comme il nous paraît impossible de déterminer l'arrangement moléculaire de l'acide azotosulfurique, nous représenterons ce composé par la formule S^2AzO^5 qui indique seulement les rapports des éléments constituant la combinaison.

L'acide azotosulfurique se formant quelquefois dans l'intérieur des chambres de plomb où se fabrique l'acide sulfurique, on lui a donné le nom de *cristaux des chambres de plomb*.

On attribuait autrefois un rôle important à ces cristaux dans la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique ; mais il est démontré aujourd'hui que l'acide azotosulfurique ne se forme qu'accidentellement dans les chambres de plomb, lorsque l'eau ne s'y trouve pas en quantité suffisante.

Propriétés de l'acide sulfureux liquide.

Cet acide est incolore, très fluide, volatil ; il entre en ébullition à — 10°. Sa densité est de 1,45. En s'évaporant subitement, il produit, d'après M. Bussy, un froid assez considérable pour solidifier le mercure et liquéfier quelques gaz comme le chlore, l'ammoniaque, etc. D'après M. Bussy, l'acide sulfureux évaporé dans le vide produit un froid qui peut descendre jusqu'à — 68 degrés.

Il se congèle lorsqu'on l'expose à un froid de — 100° produit par le mélange d'éther et d'acide carbonique solide (M. Faraday).

L'acide sulfureux liquide, projeté dans une capsule de platine chauffée au rouge, ne disparaît pas subitement ; il se conserve pendant longtemps à l'état liquide, en affectant une forme sphéroïdale.

Cette expérience constitue ce qu'on a appelé la *caléfaction de l'acide sulfureux*, et a donné lieu à des travaux intéressants que l'on doit à

M. Boutigny; l'acide sulfureux, jeté sur une plaque métallique rouge, se maintient à une température inférieure à celle qui représente son point d'ébullition, par conséquent au-dessous de — 10°. Aussi, lorsqu'on le met, dans cet état, en contact avec l'eau, ce dernier liquide se congèle aussitôt. L'expérience se fait ordinairement dans une petite capsule de platine que l'on porte au rouge en la plaçant dans la moufle d'un fourneau de coupelle. En y versant de l'acide sulfureux et quelques gouttes d'eau, on en retire aussitôt de la glace.

On remarquera tout ce qu'offre de curieux cette expérience qui donne pour résultat de la glace sortant d'une moufle chauffée au rouge.

Analyse de l'acide sulfureux.

Le soufre brûlé dans l'oxigène pur donne un volume d'acide sulfureux qui représente sensiblement le volume d'oxigène employé.

Un volume d'acide sulfureux contient donc un volume d'oxigène.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfureux la densité de l'oxigène, le reste donne la quantité de soufre contenue dans l'acide sulfureux :

2, 2340 = densité de l'acide sulfureux.
1, 1057 = densité de l'oxigène.

1, 1283 = soufre.

Le nombre 1,1283 représente sensiblement le sixième de la densité de la vapeur de soufre obtenue directement par M. Dumas.

Un volume d'acide sulfureux contient donc un volume d'oxigène et un sixième de volume de vapeur de soufre.

On a vu précédemment que l'équivalent du soufre, c'est-à-dire la quantité de soufre qui se combine à un équivalent d'hydrogène pour former l'acide sulfhydrique, représente un tiers de volume de vapeur de soufre. Il résulte aussi de l'analyse précédente, qu'un volume d'acide sulfureux contient un sixième de volume de vapeur de soufre uni à un volume d'oxigène; un volume d'acide sulfureux est donc formé d'un équivalent d'oxigène et d'un demi-équivalent de soufre.

La quantité d'acide sulfureux qui sature un équivalent de base est 400. Ce nombre se compose de un équivalent de soufre = 200, et de deux équivalents d'oxigène = 200. La formule de l'acide sulfureux est donc SO^2 représentant deux volumes.

Préparation de l'acide sulfureux gazeux.

Dans l'industrie, on produit toujours l'acide sulfureux en brûlant le soufre à l'air.

Dans les laboratoires, on prépare cet acide par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux :

1° On chauffe dans un ballon en verre un mélange de 4 parties de soufre et de 5 parties de peroxide de manganèse :

$$S^2 + MnO^2 = MnS + SO^2.$$

2° On introduit dans un ballon de verre un mélange d'acide sulfurique et de charbon que l'on chauffe ensuite avec précaution : dans ce mode de préparation, on produit toujours de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone et des traces d'hydrogène carboné; on ne peut donc employer cette méthode, d'ailleurs très économique, que dans les cas où l'acide carbonique et l'oxide de carbone ne nuisent pas.

Pour démontrer la présence de l'oxide de carbone dans les gaz provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le charbon, il suffit de recevoir ces gaz dans une éprouvette contenant de la potasse; on obtient un résidu non absorbable, brûlant avec une flamme bleue, et présentant toutes les propriétés de l'oxide de carbone.

3° En chauffant, dans un petit ballon en verre, du cuivre ou du mercure avec de l'acide sulfurique concentré :

$$2SO^3,HO + Cu = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

Lorsqu'on emploie le cuivre pour faire l'acide sulfureux, on doit mettre d'abord quelques charbons sous le ballon pour déterminer la réaction de l'acide sur le métal; mais dès que les premières bulles d'acide sulfureux commencent à se dégager, il faut s'empresser d'enlever tous les charbons du fourneau, sinon le dégagement de gaz, devenu très rapide, déterminerait l'introduction du mélange dans les tubes à dégagement.

L'action du mercure sur l'acide sulfurique est moins vive que celle du cuivre.

Le gaz sulfureux est souvent humide. On peut le dessécher en le faisant passer sur du chlorure de calcium ou dans de l'acide sulfurique concentré.

Quand l'acide sulfureux est préparé au moyen d'un métal et de l'acide sulfurique, l'excès de ce dernier acide retient l'humidité, et il est alors inutile de dessécher le gaz.

Préparation de l'acide sulfureux liquide.

L'acide sulfureux est un des gaz qui se liquéfient le plus facilement.

Pour l'obtenir à l'état liquide, on attaque dans un ballon du cuivre par de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le tube de dégagement avec un tube condensateur plongé dans un mélange réfrigérant de glace pilée et de sel marin.

On voit se condenser bientôt un liquide incolore et fluide qui est l'acide sulfureux. Ce corps doit être conservé dans des tubes de verre fermés aux deux bouts.

Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau.

La dissolution d'acide sulfureux est souvent employée dans les laboratoires comme réactif. On l'obtient en faisant rendre le gaz sulfureux dans de l'eau distillée que l'on a purgée d'air par l'ébullition. L'acide sulfureux passe d'abord dans un premier flacon laveur qui retient l'acide sulfurique entraîné par le dégagement du gaz qui se fait toujours rapidement.

La dissolution d'acide sulfureux étant altérée par l'oxigène de l'air, doit être mise dans un flacon qu'elle remplit entièrement.

Toutefois, la dissolution d'acide sulfureux contient presque toujours une petite quantité d'acide sulfurique; et même, d'après M. Jacquelain, des traces d'acide hyposulfurique.

Usages.

L'acide sulfureux est employé dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le blanchiment de la soie, de la laine, etc.

Il sert aussi en médecine dans le traitement des maladies de peau.

ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique occupe un rang des plus importants parmi les produits employés dans l'industrie.

Cet acide peut être étudié sous plusieurs états différents :

Acide sulfurique anhydre	$= SO^3$.
Acide de Nordhausen	$= (SO^3)^2,HO$.
Acide monohydraté du commerce	$= SO^3,HO$.
Autres hydrates	$= SO^3,2HO$.
	$= SO^3,3HO$.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. SO^3.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire et se présente en houppes blanches et soyeuses comme l'amiante. On peut le comprimer entre les doigts sans qu'il les brûle. Sa densité, d'après M. Bussy, est de 1,97. Il entre en fusion à 25°, et se volatilise à une température qui ne dépasse pas 30°. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique anhydre étant très rapproché de son point de fusion, il arrive quelquefois qu'en chauffant rapidement l'acide sulfurique pour le faire fondre, on le fait passer aussitôt à l'état de vapeur; il peut se produire alors une sorte de détonation.

La densité de va peur de l'acide sulfurique anhydre estde 2,763 d'après M. Mitscherlich.

L'acide sulfurique anhydre a la propriété de dissoudre le soufre, et

produit alors des composés qui, selon la proportion de soufre, peuvent être bruns, verts ou bleus. Soumis à l'influence d'une chaleur rouge, il se décompose en acide sulfureux et en oxigène. Exposé à l'air, il répand des vapeurs blanches très épaisses, et attire rapidement l'humidité.

L'acide sulfurique anhydre possède une grande affinité pour l'eau; mis en contact avec ce liquide, il s'hydrate en faisant entendre un bruit semblable à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. C'est à cause de cette grande affinité pour l'eau qu'il brûle et noircit la plupart des matières organiques.

Composition.

On peut analyser l'acide sulfurique anhydre en décomposant ce corps par la chaleur : on obtient ainsi 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxigène. Nous avons démontré précédemment que deux volumes d'acide sulfureux contiennent un équivalent de soufre et deux équivalents d'oxigène; l'acide sulfurique anhydre est donc formé par la combinaison de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxigène : sa formule est SO^3.

Cette formule représente un tiers de volume de vapeur de soufre, et 3 volumes d'oxigène condensés en deux volumes. En effet :

Un tiers de volume de vapeur de soufre	= 2,2057.
Trois fois la densité de l'oxigène	= 3,3171.
	5,5228

Ce nombre, divisé par deux, donne 2,7614, qui s'accorde avec la densité 2,763 trouvée directement.

Un volume de vapeur de soufre et 9 volumes d'oxigène produisent donc 6 volumes de vapeur d'acide sulfurique.

Préparation de l'acide sulfurique anhydre.

On peut, comme on l'a vu, préparer l'acide sulfurique anhydre, en faisant passer sur de la mousse de platine légèrement chauffée, un mélange d'acide sulfureux et d'oxigène; mais on obtient ordinairement l'acide sulfurique anhydre en distillant à une température de 150 à 200° l'acide de Nordhausen, qui peut donner par la distillation le quart environ de son poids d'acide sulfurique anhydre.

Le récipient doit être maintenu à une température qui ne dépasse pas 10°; il faut éviter, dans l'appareil de distillation, l'emploi des bouchons et du lut, qui seraient détruits par les vapeurs acides.

L'acide sulfurique anhydre se forme encore dans la distillation du bisulfate de potasse, ou de quelques sulfates anhydres qui sont décomposables à une température peu élevée.

Cet acide peut être également obtenu par la distillation d'un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'acide sulfurique monohydraté.

Il se produit enfin, d'après M. Barreswil, lorsqu'on chauffe le perchlorure de phosphore avec l'acide sulfurique concentré :

$$PhCl^5 + 5(SO^3,HO) = 5HCl + PhO^5 + 5\,SO^3.$$

ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN. $(SO^3)^2,HO$.

On peut considérer l'acide de Nordhausen comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté, ou comme une combinaison de deux équivalents d'acide anhydre avec un seul équivalent d'eau.

Propriétés.

L'acide de Nordhausen est liquide, ordinairement coloré en brun ; cette couleur est étrangère à sa constitution, et paraît due à la présence des matières organiques qui ont été carbonisées par l'acide sulfurique ; en effet, la dissolution de l'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté est incolore.

L'acide de Nordhausen est fumant ; il peut cristalliser par le froid. Il agit sur l'eau avec d'autant plus d'énergie, qu'il contient plus d'acide anhydre. Chauffé légèrement, il dégage des vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

Il dissout le soufre en prenant les diverses teintes que nous avons indiquées en parlant de la dissolution du soufre dans l'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique de Nordhausen a la propriété de dissoudre l'indigo avec beaucoup plus de facilité que l'acide sulfurique ordinaire ; aussi dans la teinture en bleu l'emploie-t-on de préférence pour dissoudre cette matière colorante. Il a, sur l'acide sulfurique ordinaire, l'avantage de ne contenir jamais d'acide azotique, qui agit sur l'indigo et le détruit rapidement en le transformant en une substance jaune.

Préparation.

On prépare l'acide de Nordhausen en distillant du sulfate de protoxide de fer, qui a pour formule $FeO,SO^3,7HO$. Ce sel est d'abord desséché et décomposé ensuite par la distillation :

$$2(FeO,SO^3) = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3.$$

Si le sulfate de fer était entièrement sec, il devrait donner de l'acide sulfurique anhydre ; mais comme il retient toujours une certaine quantité d'eau, cette eau se retrouve dans les produits de la distillation.

Les renseignements publiés récemment par M. Péligot ont appris qu'en Bohême, où la fabrication de l'acide de Nordhausen s'exécute en grand, le sel de fer soumis à la distillation est presque toujours un sel de fer au maximum, qui provient de l'action de l'air sur le sulfate de protoxide

de fer. La distillation de ce sel est plus avantageuse que celle du sulfate de protoxide de fer, parce qu'elle n'est pas accompagnée d'acide sulfureux, dont la formation doit être considérée comme une perte véritable.

Le sulfate de fer que l'on emploie en Bohême est préalablement desséché et introduit dans des cornues en terre, qui communiquent avec des récipients destinés à condenser l'acide sulfurique. Chaque four contient un grand nombre de cornues. 100 kilog. de sulfate de fer donnent 45 kilog. d'acide fumant.

Quelques tentatives ont été faites pour produire en grand de l'acide anhydre ou fumant, sans avoir recours à la distillation du sulfate de fer. Un appareil a été installé à la fabrique de produits chimiques de Loos, près de Lille, pour transformer l'acide sulfurique provenant de la combustion du soufre en acide sulfurique anhydre par l'oxigène de l'air au moyen de l'éponge de platine.

Mais ce mode de transformation a dû être abandonné, parce qu'il nécessitait, pour obtenir l'acide fumant, de dessécher l'air avant de le laisser pénétrer dans l'appareil de combustion. De plus, l'éponge de platine, après quelques semaines d'action, perdait de sa porosité, et n'agissait plus qu'incomplétement. Cette porosité était détruite, tant par le retrait naturel que subissait l'éponge de platine, que par les matières pulvérulentes provenant des cendres du soufre brut entraînées par le courant d'acide sulfureux.

Il serait à désirer que l'acide de Nordhausen fût fabriqué en France avec plus d'économie ; en effet, l'acide qui vaut en Bohême 25 francs les 100 kilog. se vend en France 150 francs. L'importation nous amène une quantité d'acide sulfurique de Nordhausen qui s'élève environ à 30,000 kilogrammes.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE OU ACIDE ANGLAIS. SO^3,HO.

Cet acide est liquide, blanc, inodore; sa densité à 20° est de 1,842; sa consistance oléagineuse lui a fait donner le nom d'*huile de vitriol*, à une époque où on le retirait du sulfate de fer (vitriol vert).

Il détruit immédiatement un grand nombre de matières organiques, en s'emparant de leur eau.

L'acide sulfurique décompose rapidement les membranes animales et agit comme un violent poison ; exposé à une température de — 34°, il cristallise en prismes réguliers à 6 pans ; il entre en ébullition à la température de 310°. La distillation de l'acide sulfurique doit être faite dans une cornue en verre, dont le col s'engage dans un récipient qui ne porte pas de bouchon. Cette distillation est presque toujours accompagnée de soubresauts qui la rendent dangereuse. D'après les conseils de

M. Gay-Lussac, on évite les soubresauts en mettant dans l'acide des fils de platine qui régularisent son ébullition.

Toutefois, il est préférable d'opérer la distillation en chauffant latéralement la cornue à peu de distance du niveau de l'acide. La vapeur se condense sans que le récipient soit refroidi.

Pour rectifier l'acide sulfurique avec facilité, M. Lemercier a proposé l'emploi d'une grille demi-sphéroïdale à double cavité, que l'on place sur un fourneau ordinaire. On met la cornue dans la cavité intérieure; dans la cavité extérieure qui enveloppe la première, on dispose des charbons qui chauffent la cornue latéralement et d'une manière égale.

Les vapeurs d'acide sulfurique sont décomposées par une chaleur rouge et donnent naissance à de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'oxigène.

Les métalloïdes exercent peu d'action sur l'acide sulfurique; le charbon le transforme cependant en acide sulfureux, en passant lui-même à l'état d'acide carbonique et d'oxide de carbone. Le soufre, chauffé avec l'acide sulfurique, produit de l'eau et de l'acide sulfureux : $S + 2SO^3,HO = 3SO^2 + 2HO$.

L'acide sulfurique exposé à l'air prend une teinte noire, due à la présence de quelques matières organiques qui se sont carbonisées; on décolore cet acide sulfurique en le faisant chauffer légèrement; le charbon disparaît et se transforme en acide carbonique.

Un grand nombre de métaux sont attaqués par l'acide sulfurique.

Quelques uns, comme le zinc, mis en contact avec de l'acide sulfurique très étendu, décomposent l'eau pour former des sulfates :

$$Zn + SO^3,HO = ZnO,SO^3 + H.$$

D'autres métaux, comme le plomb, le cuivre, le mercure et l'argent, décomposent l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur et le transforment en acide sulfureux :

$$Cu + 2\,(SO^3,HO) = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

Action de l'eau sur l'acide sulfurique monohydraté.

L'acide sulfurique monohydraté possède une grande affinité pour l'eau. On constate cette affinité, soit directement, en mêlant de l'acide et de l'eau, soit en faisant réagir l'acide sulfurique sur des matières organiques.

Lorsqu'on plonge du bois dans l'acide sulfurique monohydraté, on le voit noircir aussitôt; une partie de l'hydrogène et de l'oxigène de la matière organique se combinent pour former de l'eau. On avait cru pendant longtemps que le corps noir qui se forme à la surface du bois plongé dans l'acide sulfurique concentré était du charbon; il est démontré que cette substance contient, il est vrai, moins d'oxigène et d'hydrogène que le bois, mais n'est pas du charbon.

L'acide sulfurique, exposé à l'air humide, augmente considérablement de volume et absorbe jusqu'à 15 fois son poids d'eau ; l'acide sulfurique, mêlé avec l'eau, produit une élévation de température, qui quelquefois peut dépasser 100°. La chaleur produite atteint son maximum quand on mélange 500 gr. d'acide sulfurique avec 150 gr. d'eau.

Le mélange d'acide sulfurique et d'eau doit être fait avec certaines précautions ; pour éviter que le vase où l'on opère le mélange se brise, on doit toujours verser l'acide sulfurique dans l'eau et remuer la liqueur après chaque addition d'acide. Si l'on versait l'eau dans l'acide sulfurique, la chaleur dégagée à l'endroit même où l'eau se trouve en présence d'un excès d'acide, pourrait causer la rupture du vase.

L'acide sulfurique, mélangé avec de la neige, donne de la chaleur ou du froid, selon les proportions d'acide et de neige employées. Ainsi 4 parties d'acide sulfurique et une partie de neige produisent de la chaleur qui est due à la combinaison de l'acide et de l'eau.

Au contraire, 4 parties de neige et une partie d'acide sulfurique font abaisser considérablement la température du mélange : le froid qui se produit ainsi est dû à la liquéfaction instantanée de la neige et à la chaleur qu'elle absorbe pour changer d'état.

Lorsqu'on mélange l'acide sulfurique avec l'eau, on reconnaît qu'après le refroidissement de la liqueur, le volume du mélange est moindre que la somme des deux corps pris isolément. La contraction maximum est de 3 pour 100 du volume primitif ; il se forme, dans ce cas, des hydrates à proportions définies dont nous indiquerons les propriétés.

ACIDE SULFURIQUE BIHYDRATÉ. $SO^3,2HO$.

Cet hydrate s'obtient en mêlant un équivalent d'eau et un équivalent d'acide monohydraté.

Il est liquide à la température ordinaire ; sa densité à 15° est de 1,78.

Lorsqu'on le soumet à la température de + 4°, il laisse déposer de beaux cristaux volumineux et transparents.

Chauffé à + 200°, il perd un équivalent d'eau et se transforme en acide sulfurique monohydraté.

ACIDE SULFURIQUE TRIHYDRATÉ. $SO^3,3HO$.

On prépare cet acide en mélangeant un équivalent d'acide ordinaire à 2 équivalents d'eau.

Cet acide s'obtient encore en concentrant dans le vide à 100° l'acide sulfurique étendu ; l'excès d'eau se dégage, et il reste l'hydrate $SO^3,3HO$.

Le maximum de contraction de volume qu'éprouvent l'eau et l'acide sulfurique s'observe lorsqu'on mêle les deux corps dans les proportions qui doivent constituer l'acide trihydraté.

Ce phénomène a fait regarder l'acide à trois équivalents d'eau comme une combinaison et non un mélange d'acide sulfurique et d'eau.

Les deux derniers hydrates dont nous venons de parler présentent fort peu de stabilité.

Composition.

On détermine la composition de l'acide sulfurique, en soumettant un poids connu de soufre à l'action de l'acide azotique bouillant. Le soufre se transforme en acide sulfurique. On ajoute, dans la liqueur, un poids également connu d'oxide de plomb; on calcine pour chasser l'excès d'acide azotique, et il reste un mélange de sulfate de plomb et d'oxide de plomb qui a dû être employé en excès.

La différence entre le poids de ce mélange et celui du soufre et de l'oxide de plomb donne la quantité d'oxigène qui s'est combiné au soufre pour former l'acide sulfurique.

On trouve ainsi que 100 parties d'acide sulfurique sont formées de :

40,00 de soufre ;
60,00 d'oxigène ;
100,00.

Ce qui correspond à :

200,00 = 1 équivalent de soufre ;
300,00 = 3 équivalents d'oxigène ;
500,00 = 1 équivalent d'acide sulfurique.

Cette analyse se trouve confirmée par la décomposition de l'acide sulfurique en deux volumes d'acide sulfureux et un volume d'oxigène.

On détermine la quantité d'eau contenue dans l'acide sulfurique hydraté, en faisant chauffer un poids connu de cet acide avec un excès d'oxide de plomb également connu. On calcine ce mélange, et la perte de poids qu'il éprouve fait connaître la quantité d'eau contenue dans l'acide hydraté.

On trouve ainsi que 612,5 d'acide monohydraté perdent exactement 112,5 d'eau ou 18, 3 p. cent, ce qui correspond à la formule SO^3,HO.

Fabrication de l'acide sulfurique.

La fabrication de l'acide sulfurique a atteint aujourd'hui un haut degré de perfection. La quantité d'acide produite avec un poids donné de soufre, dans les fabriques bien dirigées, se rapproche beaucoup dans la pratique de la quantité indiquée par la théorie. De plus, les frais de fabrication sont peu élevés lorsqu'ils se rapportent à une grande production, et que les appareils ont été convenablement construits.

Pour rendre la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique facile à comprendre, nous rappellerons les réactions suivantes :

1° L'acide sulfureux et l'acide azotique se décomposent réciproquement pour former de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique :

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

2° L'acide hypo-azotique, dans son contact avec l'eau, se change en deutoxide d'azote et en acide azotique:

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5,HO) + AzO^2.$$

3° Le deutoxide d'azote, en contact avec l'oxigène, se transforme en acide hypoazotique:

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

4° L'acide hypo-azotique, en réagissant sur l'acide sulfurique, peut donner naissance à de l'acide azotique et à de l'acide azotosulfurique :

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + (S^2AzO^9).$$

5° L'acide azotosulfurique se produit aussi, comme on l'a vu, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypo-azotique:

$$2SO^2 + 2AzO^4 = (S^2AzO^9) + AzO^3.$$

6° L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau, et donne de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du deutoxide d'azote :

$$3(S^2AzO^9) + 7HO = 6(SO^3,HO) + AzO^5,HO + 2AzO^2.$$

La production de l'acide azotosulfurique ne doit se présenter que rarement dans la fabrication de l'acide sulfurique. En effet, la quantité de vapeur d'eau ou d'eau liquide est toujours beaucoup trop considérable pour qu'on puisse admettre l'existence de l'acide azotosulfurique dans les chambres où se produit l'acide sulfurique; ce n'est que dans les tuyaux de communication qu'on rencontre l'acide azotosulfurique, lorsque l'eau qu'exige une bonne fabrication vient à manquer.

La théorie de la fabrication de l'acide sulfurique peut être résumée ainsi :

C'est l'acide azotique qui transforme presque toujours l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Après avoir oxidé l'acide sulfureux, l'acide azotique se change en deutoxide d'azote ou en acide hypo-azotique; et ce dernier acide en présence de la vapeur d'eau donne du deutoxide d'azote et de l'acide azotique, qui peut réagir sur une nouvelle quantité d'acide sulfureux, et produire de l'acide sulfurique. Le deutoxide d'azote, dans son contact avec l'air, régénère aussitôt de l'acide hypo-azotique.

On voit donc qu'en faisant arriver dans une chambre de plomb de l'acide sulfureux, de l'air et de l'eau, et une quantité d'acide azotique qui ne se renouvellerait pas, on pourrait former indéfiniment de l'acide sulfurique, s'il ne fallait, d'une part, tenir compte des pertes inévitables qu'en-

M. Boutigny; l'acide sulfureux, jeté sur une plaque métallique rouge, se maintient à une température inférieure à celle qui représente son point d'ébullition, par conséquent au-dessous de — 10°. Aussi, lorsqu'on le met, dans cet état, en contact avec l'eau, ce dernier liquide se congèle aussitôt. L'expérience se fait ordinairement dans une petite capsule de platine que l'on porte au rouge en la plaçant dans la moufle d'un fourneau de coupelle. En y versant de l'acide sulfureux et quelques gouttes d'eau, on en retire aussitôt de la glace.

On remarquera tout ce qu'offre de curieux cette expérience qui donne pour résultat de la glace sortant d'une moufle chauffée au rouge.

Analyse de l'acide sulfureux.

Le soufre brûlé dans l'oxigène pur donne un volume d'acide sulfureux qui représente sensiblement le volume d'oxigène employé.

Un volume d'acide sulfureux contient donc un volume d'oxigène.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfureux la densité de l'oxigène, le reste donne la quantité de soufre contenue dans l'acide sulfureux :

2,2340 = densité de l'acide sulfureux.
1,1057 = densité de l'oxigène.

1,1283 = soufre.

Le nombre 1,1283 représente sensiblement le sixième de la densité de la vapeur de soufre obtenue directement par M. Dumas.

Un volume d'acide sulfureux contient donc un volume d'oxigène et un sixième de volume de vapeur de soufre.

On a vu précédemment que l'équivalent du soufre, c'est-à-dire la quantité de soufre qui se combine à un équivalent d'hydrogène pour former l'acide sulfhydrique, représente un tiers de volume de vapeur de soufre. Il résulte aussi de l'analyse précédente, qu'un volume d'acide sulfureux contient un sixième de volume de vapeur de soufre uni à un volume d'oxigène; un volume d'acide sulfureux est donc formé d'un équivalent d'oxigène et d'un demi-équivalent de soufre.

La quantité d'acide sulfureux qui sature un équivalent de base est 400. Ce nombre se compose de un équivalent de soufre = 200, et de deux équivalents d'oxigène = 200. La formule de l'acide sulfureux est donc SO^2 représentant deux volumes.

Préparation de l'acide sulfureux gazeux.

Dans l'industrie, on produit toujours l'acide sulfureux en brûlant le soufre à l'air.

Dans les laboratoires, on prépare cet acide par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux :

1° On chauffe dans un ballon en verre un mélange de 4 parties de soufre et de 5 parties de peroxide de manganèse :

$$S^2 + MnO^2 = MnS + SO^2.$$

2° On introduit dans un ballon de verre un mélange d'acide sulfurique et de charbon que l'on chauffe ensuite avec précaution : dans ce mode de préparation, on produit toujours de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone et des traces d'hydrogène carboné; on ne peut donc employer cette méthode, d'ailleurs très économique, que dans les cas où l'acide carbonique et l'oxide de carbone ne nuisent pas.

Pour démontrer la présence de l'oxide de carbone dans les gaz provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le charbon, il suffit de recevoir ces gaz dans une éprouvette contenant de la potasse; on obtient un résidu non absorbable, brûlant avec une flamme bleue, et présentant toutes les propriétés de l'oxide de carbone.

3° En chauffant, dans un petit ballon en verre, du cuivre ou du mercure avec de l'acide sulfurique concentré :

$$2SO^3,HO + Cu = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

Lorsqu'on emploie le cuivre pour faire l'acide sulfureux, on doit mettre d'abord quelques charbons sous le ballon pour déterminer la réaction de l'acide sur le métal; mais dès que les premières bulles d'acide sulfureux commencent à se dégager, il faut s'empresser d'enlever tous les charbons du fourneau, sinon le dégagement de gaz, devenu très rapide, déterminerait l'introduction du mélange dans les tubes à dégagement.

L'action du mercure sur l'acide sulfurique est moins vive que celle du cuivre.

Le gaz sulfureux est souvent humide. On peut le dessécher en le faisant passer sur du chlorure de calcium ou dans de l'acide sulfurique concentré.

Quand l'acide sulfureux est préparé au moyen d'un métal et de l'acide sulfurique, l'excès de ce dernier acide retient l'humidité, et il est alors inutile de dessécher le gaz.

Préparation de l'acide sulfureux liquide.

L'acide sulfureux est un des gaz qui se liquéfient le plus facilement.

Pour l'obtenir à l'état liquide, on attaque dans un ballon du cuivre par de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le tube de dégagement avec un tube condensateur plongé dans un mélange réfrigérant de glace pilée et de sel marin.

On voit se condenser bientôt un liquide incolore et fluide qui est l'acide sulfureux. Ce corps doit être conservé dans des tubes de verre fermés aux deux bouts.

Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau.

La dissolution d'acide sulfureux est souvent employée dans les laboratoires comme réactif. On l'obtient en faisant rendre le gaz sulfureux dans de l'eau distillée que l'on a purgée d'air par l'ébullition. L'acide sulfureux passe d'abord dans un premier flacon laveur qui retient l'acide sulfurique entraîné par le dégagement du gaz qui se fait toujours rapidement.

La dissolution d'acide sulfureux étant altérée par l'oxigène de l'air, doit être mise dans un flacon qu'elle remplit entièrement.

Toutefois, la dissolution d'acide sulfureux contient presque toujours une petite quantité d'acide sulfurique; et même, d'après M. Jacquelain, des traces d'acide hyposulfurique.

Usages.

L'acide sulfureux est employé dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le blanchiment de la soie, de la laine, etc.

Il sert aussi en médecine dans le traitement des maladies de peau.

ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique occupe un rang des plus importants parmi les produits employés dans l'industrie.

Cet acide peut être étudié sous plusieurs états différents :

Acide sulfurique anhydre	$= SO^3$.
Acide de Nordhausen	$= (SO^3)^2,HO$.
Acide monohydraté du commerce	$= SO^3,HO$.
Autres hydrates	$= SO^3,2HO$.
	$= SO^3,3HO$.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. SO^3.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire et se présente en houppes blanches et soyeuses comme l'amiante. On peut le comprimer entre les doigts sans qu'il les brûle. Sa densité, d'après M. Bussy, est de 1,97. Il entre en fusion à 25°, et se volatilise à une température qui ne dépasse pas 30°. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique anhydre étant très rapproché de son point de fusion, il arrive quelquefois qu'en chauffant rapidement l'acide sulfurique pour le faire fondre, on le fait passer aussitôt à l'état de vapeur; il peut se produire alors une sorte de détonation.

La densité de va peur de l'acide sulfurique anhydre estde 2,763 d'après M. Mitscherlich.

L'acide sulfurique anhydre a la propriété de dissoudre le soufre, et

produit alors des composés qui, selon la proportion de soufre, peuvent être bruns, verts ou bleus. Soumis à l'influence d'une chaleur rouge, il se décompose en acide sulfureux et en oxigène. Exposé à l'air, il répand des vapeurs blanches très épaisses, et attire rapidement l'humidité.

L'acide sulfurique anhydre possède une grande affinité pour l'eau; mis en contact avec ce liquide, il s'hydrate en faisant entendre un bruit semblable à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. C'est à cause de cette grande affinité pour l'eau qu'il brûle et noircit la plupart des matières organiques.

Composition.

On peut analyser l'acide sulfurique anhydre en décomposant ce corps par la chaleur : on obtient ainsi 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxigène. Nous avons démontré précédemment que deux volumes d'acide sulfureux contiennent un équivalent de soufre et deux équivalents d'oxigène; l'acide sulfurique anhydre est donc formé par la combinaison de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxigène : sa formule est SO^3.

Cette formule représente un tiers de volume de vapeur de soufre, et 3 volumes d'oxigène condensés en deux volumes. En effet :

Un tiers de volume de vapeur de soufre	= 2,2057.
Trois fois la densité de l'oxigène	= 3,3171.
	5,5228

Ce nombre, divisé par deux, donne 2,7614, qui s'accorde avec la densité 2,763 trouvée directement.

Un volume de vapeur de soufre et 9 volumes d'oxigène produisent donc 6 volumes de vapeur d'acide sulfurique.

Préparation de l'acide sulfurique anhydre.

On peut, comme on l'a vu, préparer l'acide sulfurique anhydre, en faisant passer sur de la mousse de platine légèrement chauffée, un mélange d'acide sulfureux et d'oxigène; mais on obtient ordinairement l'acide sulfurique anhydre en distillant à une température de 150 à 200° l'acide de Nordhausen, qui peut donner par la distillation le quart environ de son poids d'acide sulfurique anhydre.

Le récipient doit être maintenu à une température qui ne dépasse pas 10°; il faut éviter, dans l'appareil de distillation, l'emploi des bouchons et du lut, qui seraient détruits par les vapeurs acides.

L'acide sulfurique anhydre se forme encore dans la distillation du bisulfate de potasse, ou de quelques sulfates anhydres qui sont décomposables à une température peu élevée.

Cet acide peut être également obtenu par la distillation d'un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'acide sulfurique monohydraté.

Il se produit enfin, d'après M. Barreswil, lorsqu'on chauffe le perchlorure de phosphore avec l'acide sulfurique concentré :

$$PhCl^5 + 5(SO^3,HO) = 5HCl + PhO^5 + 5\,SO^3.$$

ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN. $(SO^3)^2,HO$.

On peut considérer l'acide de Nordhausen comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté, ou comme une combinaison de deux équivalents d'acide anhydre avec un seul équivalent d'eau.

Propriétés.

L'acide de Nordhausen est liquide, ordinairement coloré en brun ; cette couleur est étrangère à sa constitution, et paraît due à la présence des matières organiques qui ont été carbonisées par l'acide sulfurique ; en effet, la dissolution de l'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté est incolore.

L'acide de Nordhausen est fumant ; il peut cristalliser par le froid. Il agit sur l'eau avec d'autant plus d'énergie, qu'il contient plus d'acide anhydre. Chauffé légèrement, il dégage des vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

Il dissout le soufre en prenant les diverses teintes que nous avons indiquées en parlant de la dissolution du soufre dans l'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique de Nordhausen a la propriété de dissoudre l'indigo avec beaucoup plus de facilité que l'acide sulfurique ordinaire ; aussi dans la teinture en bleu l'emploie-t-on de préférence pour dissoudre cette matière colorante. Il a, sur l'acide sulfurique ordinaire, l'avantage de ne contenir jamais d'acide azotique, qui agit sur l'indigo et le détruit rapidement en le transformant en une substance jaune.

Préparation.

On prépare l'acide de Nordhausen en distillant du sulfate de protoxide de fer, qui a pour formule $FeO,SO^3,7HO$. Ce sel est d'abord desséché et décomposé ensuite par la distillation :

$$2(FeO,SO^3) = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3.$$

Si le sulfate de fer était entièrement sec, il devrait donner de l'acide sulfurique anhydre ; mais comme il retient toujours une certaine quantité d'eau, cette eau se retrouve dans les produits de la distillation.

Les renseignements publiés récemment par M. Péligot ont appris qu'en Bohême, où la fabrication de l'acide de Nordhausen s'exécute en grand, le sel de fer soumis à la distillation est presque toujours un sel de fer au maximum, qui provient de l'action de l'air sur le sulfate de protoxide

de fer. La distillation de ce sel est plus avantageuse que celle du sulfate de protoxide de fer, parce qu'elle n'est pas accompagnée d'acide sulfureux, dont la formation doit être considérée comme une perte véritable.

Le sulfate de fer que l'on emploie en Bohême est préalablement desséché et introduit dans des cornues en terre, qui communiquent avec des récipients destinés à condenser l'acide sulfurique. Chaque four contient un grand nombre de cornues. 100 kilog. de sulfate de fer donnent 45 kilog. d'acide fumant.

Quelques tentatives ont été faites pour produire en grand de l'acide anhydre ou fumant, sans avoir recours à la distillation du sulfate de fer. Un appareil a été installé à la fabrique de produits chimiques de Loos, près de Lille, pour transformer l'acide sulfurique provenant de la combustion du soufre en acide sulfurique anhydre par l'oxigène de l'air au moyen de l'éponge de platine.

Mais ce mode de transformation a dû être abandonné, parce qu'il nécessitait, pour obtenir l'acide fumant, de dessécher l'air avant de le laisser pénétrer dans l'appareil de combustion. De plus, l'éponge de platine, après quelques semaines d'action, perdait de sa porosité, et n'agissait plus qu'incomplétement. Cette porosité était détruite, tant par le retrait naturel que subissait l'éponge de platine, que par les matières pulvérulentes provenant des cendres du soufre brut entraînées par le courant d'acide sulfureux.

Il serait à désirer que l'acide de Nordhausen fût fabriqué en France avec plus d'économie ; en effet, l'acide qui vaut en Bohême 25 francs les 100 kilog. se vend en France 150 francs. L'importation nous amène une quantité d'acide sulfurique de Nordhausen qui s'élève environ à 30,000 kilogrammes.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE OU ACIDE ANGLAIS. SO^3,HO.

Cet acide est liquide, blanc, inodore; sa densité à 20° est de 1,842; sa consistance oléagineuse lui a fait donner le nom d'*huile de vitriol*, à une époque où on le retirait du sulfate de fer (vitriol vert).

Il détruit immédiatement un grand nombre de matières organiques, en s'emparant de leur eau.

L'acide sulfurique décompose rapidement les membranes animales et agit comme un violent poison ; exposé à une température de — 34°, il cristallise en prismes réguliers à 6 pans ; il entre en ébullition à la température de 310°. La distillation de l'acide sulfurique doit être faite dans une cornue en verre, dont le col s'engage dans un récipient qui ne porte pas de bouchon. Cette distillation est presque toujours accompagnée de soubresauts qui la rendent dangereuse. D'après les conseils de

M. Gay-Lussac, on évite les soubresauts en mettant dans l'acide des fils de platine qui régularisent son ébullition.

Toutefois, il est préférable d'opérer la distillation en chauffant latéralement la cornue à peu de distance du niveau de l'acide. La vapeur se condense sans que le récipient soit refroidi.

Pour rectifier l'acide sulfurique avec facilité, M. Lemercier a proposé l'emploi d'une grille demi-sphéroïdale à double cavité, que l'on place sur un fourneau ordinaire. On met la cornue dans la cavité intérieure; dans la cavité extérieure qui enveloppe la première, on dispose des charbons qui chauffent la cornue latéralement et d'une manière égale.

Les vapeurs d'acide sulfurique sont décomposées par une chaleur rouge et donnent naissance à de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'oxigène.

Les métalloïdes exercent peu d'action sur l'acide sulfurique; le charbon le transforme cependant en acide sulfureux, en passant lui-même à l'état d'acide carbonique et d'oxide de carbone. Le soufre, chauffé avec l'acide sulfurique, produit de l'eau et de l'acide sulfureux : $S + 2SO^3,HO = 3SO^2 + 2HO$.

L'acide sulfurique exposé à l'air prend une teinte noire, due à la présence de quelques matières organiques qui se sont carbonisées; on décolore cet acide sulfurique en le faisant chauffer légèrement; le charbon disparaît et se transforme en acide carbonique.

Un grand nombre de métaux sont attaqués par l'acide sulfurique.

Quelques uns, comme le zinc, mis en contact avec de l'acide sulfurique très étendu, décomposent l'eau pour former des sulfates :

$$Zn + SO^3,HO = ZnO,SO^3 + H.$$

D'autres métaux, comme le plomb, le cuivre, le mercure et l'argent, décomposent l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur et le transforment en acide sulfureux :

$$Cu + 2\,(SO^3,HO) = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

Action de l'eau sur l'acide sulfurique monohydraté.

L'acide sulfurique monohydraté possède une grande affinité pour l'eau. On constate cette affinité, soit directement, en mêlant de l'acide et de l'eau, soit en faisant réagir l'acide sulfurique sur des matières organiques.

Lorsqu'on plonge du bois dans l'acide sulfurique monohydraté, on le voit noircir aussitôt; une partie de l'hydrogène et de l'oxigène de la matière organique se combinent pour former de l'eau. On avait cru pendant longtemps que le corps noir qui se forme à la surface du bois plongé dans l'acide sulfurique concentré était du charbon; il est démontré que cette substance contient, il est vrai, moins d'oxigène et d'hydrogène que le bois, mais n'est pas du charbon.

L'acide sulfurique, exposé à l'air humide, augmente considérablement de volume et absorbe jusqu'à 15 fois son poids d'eau ; l'acide sulfurique, mêlé avec l'eau, produit une élévation de température, qui quelquefois peut dépasser 100°. La chaleur produite atteint son maximum quand on mélange 500 gr. d'acide sulfurique avec 150 gr. d'eau.

Le mélange d'acide sulfurique et d'eau doit être fait avec certaines précautions ; pour éviter que le vase où l'on opère le mélange se brise, on doit toujours verser l'acide sulfurique dans l'eau et remuer la liqueur après chaque addition d'acide. Si l'on versait l'eau dans l'acide sulfurique, la chaleur dégagée à l'endroit même où l'eau se trouve en présence d'un excès d'acide, pourrait causer la rupture du vase.

L'acide sulfurique, mélangé avec de la neige, donne de la chaleur ou du froid, selon les proportions d'acide et de neige employées. Ainsi 4 parties d'acide sulfurique et une partie de neige produisent de la chaleur qui est due à la combinaison de l'acide et de l'eau.

Au contraire, 4 parties de neige et une partie d'acide sulfurique font abaisser considérablement la température du mélange : le froid qui se produit ainsi est dû à la liquéfaction instantanée de la neige et à la chaleur qu'elle absorbe pour changer d'état.

Lorsqu'on mélange l'acide sulfurique avec l'eau, on reconnaît qu'après le refroidissement de la liqueur, le volume du mélange est moindre que la somme des deux corps pris isolément. La contraction maximum est de 3 pour 100 du volume primitif ; il se forme, dans ce cas, des hydrates à proportions définies dont nous indiquerons les propriétés.

ACIDE SULFURIQUE BIHYDRATÉ. $SO^3,2HO$.

Cet hydrate s'obtient en mêlant un équivalent d'eau et un équivalent d'acide monohydraté.

Il est liquide à la température ordinaire ; sa densité à 15° est de 1,78.

Lorsqu'on le soumet à la température de + 4°, il laisse déposer de beaux cristaux volumineux et transparents.

Chauffé à + 200°, il perd un équivalent d'eau et se transforme en acide sulfurique monohydraté.

ACIDE SULFURIQUE TRIHYDRATÉ. $SO^3,3HO$.

On prépare cet acide en mélangeant un équivalent d'acide ordinaire à 2 équivalents d'eau.

Cet acide s'obtient encore en concentrant dans le vide à 100° l'acide sulfurique étendu ; l'excès d'eau se dégage, et il reste l'hydrate $SO^3,3HO$.

Le maximum de contraction de volume qu'éprouvent l'eau et l'acide sulfurique s'observe lorsqu'on mêle les deux corps dans les proportions qui doivent constituer l'acide trihydraté.

Ce phénomène a fait regarder l'acide à trois équivalents d'eau comme une combinaison et non un mélange d'acide sulfurique et d'eau.

Les deux derniers hydrates dont nous venons de parler présentent fort peu de stabilité.

Composition.

On détermine la composition de l'acide sulfurique, en soumettant un poids connu de soufre à l'action de l'acide azotique bouillant. Le soufre se transforme en acide sulfurique. On ajoute, dans la liqueur, un poids également connu d'oxide de plomb; on calcine pour chasser l'excès d'acide azotique, et il reste un mélange de sulfate de plomb et d'oxide de plomb qui a dû être employé en excès.

La différence entre le poids de ce mélange et celui du soufre et de l'oxide de plomb donne la quantité d'oxigène qui s'est combiné au soufre pour former l'acide sulfurique.

On trouve ainsi que 100 parties d'acide sulfurique sont formées de :

40,00 de soufre ;
60,00 d'oxigène ;

100,00.

Ce qui correspond à :

200,00 = 1 équivalent de soufre ;
300,00 = 3 équivalents d'oxigène ;

500,00 = 1 équivalent d'acide sulfurique.

Cette analyse se trouve confirmée par la décomposition de l'acide sulfurique en deux volumes d'acide sulfureux et un volume d'oxigène.

On détermine la quantité d'eau contenue dans l'acide sulfurique hydraté, en faisant chauffer un poids connu de cet acide avec un excès d'oxide de plomb également connu. On calcine ce mélange, et la perte de poids qu'il éprouve fait connaître la quantité d'eau contenue dans l'acide hydraté.

On trouve ainsi que 612,5 d'acide monohydraté perdent exactement 112,5 d'eau ou 18, 3 p. cent, ce qui correspond à la formule SO^3,HO.

Fabrication de l'acide sulfurique.

La fabrication de l'acide sulfurique a atteint aujourd'hui un haut degré de perfection. La quantité d'acide produite avec un poids donné de soufre, dans les fabriques bien dirigées, se rapproche beaucoup dans la pratique de la quantité indiquée par la théorie. De plus, les frais de fabrication sont peu élevés lorsqu'ils se rapportent à une grande production, et que les appareils ont été convenablement construits.

Pour rendre la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique facile à comprendre, nous rappellerons les réactions suivantes :

1° L'acide sulfureux et l'acide azotique se décomposent réciproquement pour former de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique :

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

2° L'acide hypo-azotique, dans son contact avec l'eau, se change en deutoxide d'azote et en acide azotique:

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5,HO) + AzO^2.$$

3° Le deutoxide d'azote, en contact avec l'oxigène, se transforme en acide hypoazotique:

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

4° L'acide hypo-azotique, en réagissant sur l'acide sulfurique, peut donner naissance à de l'acide azotique et à de l'acide azotosulfurique :

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + (S^2AzO^9).$$

5° L'acide azotosulfurique se produit aussi, comme on l'a vu, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypo-azotique:

$$2SO^2 + 2AzO^4 = (S^2AzO^9) + AzO^3.$$

6° L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau, et donne de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du deutoxide d'azote :

$$3(S^2AzO^9) + 7HO = 6(SO^3,HO) + AzO^5,HO + 2AzO^2.$$

La production de l'acide azotosulfurique ne doit se présenter que rarement dans la fabrication de l'acide sulfurique. En effet, la quantité de vapeur d'eau ou d'eau liquide est toujours beaucoup trop considérable pour qu'on puisse admettre l'existence de l'acide azotosulfurique dans les chambres où se produit l'acide sulfurique; ce n'est que dans les tuyaux de communication qu'on rencontre l'acide azotosulfurique, lorsque l'eau qu'exige une bonne fabrication vient à manquer.

La théorie de la fabrication de l'acide sulfurique peut être résumée ainsi :

C'est l'acide azotique qui transforme presque toujours l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Après avoir oxidé l'acide sulfureux, l'acide azotique se change en deutoxide d'azote ou en acide hypo-azotique; et ce dernier acide en présence de la vapeur d'eau donne du deutoxide d'azote et de l'acide azotique, qui peut réagir sur une nouvelle quantité d'acide sulfureux, et produire de l'acide sulfurique. Le deutoxide d'azote, dans son contact avec l'air, régénère aussitôt de l'acide hypo-azotique.

On voit donc qu'en faisant arriver dans une chambre de plomb de l'acide sulfureux, de l'air et de l'eau, et une quantité d'acide azotique qui ne se renouvellerait pas, on pourrait former indéfiniment de l'acide sulfurique, s'il ne fallait, d'une part, tenir compte des pertes inévitables qu'en-

traîne toujours une opération en grand, et de l'autre donner un écoulement à l'azote provenant de l'air dont l'oxigène a été absorbé.

Cet écoulement ne peut se faire sans que les oxides d'azote ne s'échappent en partie de la chambre.

On a commencé par fabriquer l'acide sulfurique dans des ballons de verre qui ont été remplacés, ensuite par de vastes chambres en plomb, dont la capacité a été portée jusqu'à 100,000 pieds cubes.

On comprend l'utilité de vastes chambres de plomb, pouvant contenir une grande quantité d'air; on a vu par les formules précédentes que l'air joue un grand rôle dans la fabrication de l'acide sulfurique, et qu'il transforme le deutoxide d'azote en acide hypo-azotique; il est donc indispensable que la réaction chimique se produise en présence d'une masse d'air considérable.

L'ancien procédé de fabrication de l'acide sulfurique consistait à introduire dans les chambres de plomb des mélanges de soufre et de nitre, qui, par leur combustion en présence de l'eau et de l'air, formaient de l'acide sulfureux, du deutoxide d'azote et de l'acide hypo-azotique, et par suite de l'acide sulfurique.

Dans quelques fabriques on faisait arriver dans les chambres de plomb, où le soufre était en pleine combustion, un mélange de deutoxide d'azote et d'acide azoteux que l'on produisait en dissolvant l'amidon dans l'acide azotique; l'acide sulfureux était transformé en acide sulfurique aux dépens de l'air contenu dans la chambre; mais lorsque le soufre était brûlé, et que l'air était appauvri d'oxigène, on était obligé d'interrompre l'opération pour renouveler l'air et produire une nouvelle combustion; de là des pertes nombreuses, inévitables dans les opérations intermittentes. Dans ce procédé, les chambres de plomb se détruisaient rapidement, parce qu'au commencement de la combustion, il se produisait dans la masse de l'air une grande dilatation, et qu'à la fin l'air se raréfiait; le plomb se trouvait ainsi soumis à des mouvements qui le déchiraient aux points d'attache.

Chaptal a donc introduit un perfectionnement très important dans cette fabrication en remplaçant le *procédé intermittent* par *un procédé continu* dans lequel les chambres de plomb ne subissent plus aucune variation de pression.

Dans le procédé continu, l'acide sulfureux est produit en dehors des chambres de plomb, soit par la combustion du soufre à l'air, soit par le grillage des pyrites. (Pl. 1, fig. 14.)

L'acide azotique arrive d'une manière continue dans un appareil en poterie placé dans l'intérieur des chambres, qui déverse l'acide en cascades pour en augmenter les surfaces.

Depuis quelques années beaucoup de fabricants ont remplacé ce procédé par un autre plus économique, qui consiste à ajouter au soufre avant

sa combustion, 6 à 7 0/0 de son poids d'azotate de soude, et à mouiller légèrement le mélange avec de l'acide sulfurique à 50 ou 55 degrés.

Dès que ce mélange est soumis à une température élevée, la décomposition de l'azotate en acide azotique ou en gaz deutoxide d'azote se produit aussitôt.

L'ancien procédé de combustion d'un mélange de soufre et de nitre avait l'inconvénient de ramener à l'état d'azote une partie de l'acide azotique de l'azotate, et nécessitait l'emploi d'une quantité d'azotate plus considérable.

La vapeur d'eau qui sert pendant la réaction, et qui détermine l'appel des gaz, est fournie par des générateurs.

L'air se renouvelle uniformément dans les chambres au moyen d'un tirage bien réglé, et apporte l'oxigène qui doit changer le deutoxide d'azote en acide hypo-azotique.

La réaction des gaz se produit dans des chambres formées de feuilles de plomb fixées sur des charpentes. On se sert du plomb parce qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

Pour multiplier autant que possible les contacts des gaz réagissants, on emploie ordinairement cinq chambres de plomb : les deux premières portent le nom de *tambours en tête*, les deux dernières sont appelées *tambours en queue;* la chambre du milieu qui est la plus grande, peut avoir environ 1,000 mètres cubes; elle porte le nom de *grande chambre;* c'est là que se rend tout l'acide sulfurique formé (1).

On doit à M. Gay-Lussac un nouveau perfectionnement dans la fabrication de l'acide sulfurique, qui consiste dans l'addition d'une sixième chambre nommée *chambre additionnelle*.

Ce perfectionnement a pour effet de tirer parti d'une grande quantité de vapeurs nitreuses qui se perdaient généralement dans les opérations anciennes.

En s'appuyant sur la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide sulfurique monohydraté, M. Gay-Lussac a proposé de faire passer les gaz qui sortent de la cinquième chambre dans de l'acide sulfurique divisé par un corps poreux comme du coke. On fait tomber l'acide sulfurique d'une manière intermittente sur le coke concassé, qui n'est pas attaquable par l'acide sulfurique froid.

L'intermittence est produite au moyen d'un appareil qui se compose de deux vases angulaires accolés et portés sur un axe; quand l'acide sulfurique arrive à un certain niveau dans le vase, le centre de gravité se déplace, et l'appareil bascule; le déversement se fait à droite et à gauche.

(1) Une grande chambre de 1000 mètres cubes suppose un appareil de 1500 mètres cubes de capacité. Un pareil système permet une combustion de 1000 kilogrammes de soufre en 24 heures, et par conséquent une production de 3000 kilog. d'acide sulfurique.

Lorsque l'acide sulfurique est saturé de vapeurs nitreuses, il est lancé dans les chambres de plomb par la pression de la vapeur d'eau, et peut alors réagir sur l'oxigène et l'eau, et former de l'acide sulfurique.

Par ce perfectionnement, on économise presque les trois quarts de l'acide azotique employé.

Nous devons à l'obligeance de M. Kuhlmann la communication d'une heureuse application qu'il a faite pour éviter la perte des éléments nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique, en combinant cette fabrication avec celle des engrais artificiels.

Ce chimiste fait passer les gaz qui s'échappent des chambres de plomb par des cascades garnies de coke, à travers lesquelles il laisse couler un filet continu d'eau ammoniacale, provenant de la fabrication du gaz d'éclairage. Il condense ainsi à l'état de sels les acides azoteux, hypoazotique, azotique, ainsi que la petite quantité d'acide sulfurique entraîné. Le mélange des divers sels produits ainsi entre directement dans la composition d'un engrais liquide, ou sert à faire des engrais solides par une addition suffisante de tourbe carbonisée ou d'autres corps absorbants.

Par l'emploi de ces engrais, on utilise donc au profit de l'agriculture l'azote des eaux ammoniacales et l'azote des composés nitreux.

On peut dire que la dépense en azotate, dans la fabrication de l'acide sulfurique, est entièrement payée par l'agriculture, qui emploie utilement les azotates et les sels ammoniacaux dans la fertilisation des terres.

A défaut d'eaux ammoniacales, on fait absorber les vapeurs nitreuses des chambres de plomb par du lait de chaux. Il se forme ainsi des sels de chaux solubles qui peuvent également entrer dans la composition des engrais. Leur action utile est représentée par la quantité d'azote qui se trouve fixé à l'état de sel.

L'acide sulfurique qui se produit dans les chambres de plomb ne marque à l'aréomètre que 50 ou 55 degrés au plus; il ne peut être livré dans cet état au commerce que pour certains usages, tels que la fabrication du sulfate de soude, de l'acide azotique, et de l'acide stéarique. Il doit être porté par la concentration au titre commercial de 66°.

Cette concentration, commencée dans des vases de plomb, est achevée dans des cornues en platine.

On ne peut concentrer l'acide sulfurique dans les vases de plomb que jusqu'à 60 ou 62 degrés. A ce degré aréométrique, son point d'ébullition est de 195 à 200 degrés; et cet acide commence à attaquer le plomb.

Des essais ont été faits par M. Kuhlmann pour compléter la concentration de l'acide sulfurique dans des vases de plomb, en opérant dans le vide, c'est-à-dire en adaptant au serpentin de condensation un système de pompes aspirantes. Avec la pression réduite à 5 centimètres de mercure, l'acide le plus concentré bout à 195°.

S'il était possible dans la pratique de ne pas outre-passer ce point de plus de 15 à 20 degrés, l'opération réussirait complétement; mais cette température est difficile à maintenir, et l'expérience a démontré que dès qu'elle s'élève à 220 ou 230°, il se fait une dissolution sensible du plomb, et l'acide se trouve altéré dans sa pureté. Ces difficultés ont fait abandonner ce procédé par M. Kuhlmann.

On termine la concentration de l'acide sulfurique dans des vases en verre, ou mieux en platine. Les vases de concentration ont la forme d'appareils distillatoires, parce que l'eau qui se volatilise est fortement acide; on l'utilise en l'introduisant dans des chambres de plomb. Les cornues de platine contiennent ordinairement 150 à 200 kilogr. d'acide, et coûtent environ de 20,000 à 25,000 francs.

Lorsque l'acide est concentré, on le soutire au moyen d'un siphon en platine, qui opère avec rapidité à l'aide de quatre branches qui sont refroidies par un courant d'eau (1).

L'acide se rend dans de grandes bouteilles en verre et le plus souvent en grès, qui portent le nom de *dames-jeannes*.

Purification de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique peut contenir en dissolution du plomb qui provient des chambres de plomb, et de l'étain, si la soudure du plomb a été faite par les procédés anciens. On reconnaît la présence de ces métaux en traitant l'acide sulfurique par l'acide sulfhydrique, qui forme dans ce cas un précipité noir ou brun.

On se sert maintenant, pour la soudure des chambres de plomb, du chalumeau à gaz hydrogène de M. Desbassyns de Richemont, qui permet de souder le plomb sans intermédiaire.

Pour purifier l'acide sulfurique qui a dissous des métaux, il faut le distiller en se conformant aux précautions que nous avons indiquées en traitant de la distillation de cet acide.

L'acide sulfurique peut retenir en dissolution des composés nitreux dont on constate la présence :

1° Avec le sulfate de protoxide de fer réduit en poudre fine, qui prend alors une coloration rougeâtre;

2° Avec le sulfate d'indigo qui se décolore;

3° Avec du cuivre métallique qui dégage des vapeurs rutilantes;

4° Avec la narcotine qui prend une coloration d'un rouge très intense.

(1) Cette concentration peut aussi s'opérer par un procédé continu, consistant à faire pénétrer dans le vase de platine un filet constant d'acide à 60 ou 62°; un filet d'acide concentré sort par le siphon, qui est constamment amorcé et muni d'un robinet à son extrémité inférieure. Le degré des eaux faibles obtenu par la condensation des vapeurs aqueuses chargées d'acide, donne les indications nécessaires pour régler les robinets d'entrée et de sortie.

La présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique nuit à plusieurs des applications de cet acide : elle empêche l'acide sulfurique d'être employé avec autant d'avantages que s'il était pur, soit pour la dissolution de l'indigo, soit pour la carbonisation de la garance.

Les composés nitreux, qui se trouvent si fréquemment en dissolution dans l'acide sulfurique, se dégagent lorsque cet acide est placé sous le vide d'une machine pneumatique, et oxident le cuivre des pistons.

On peut débarrasser l'acide sulfurique des composés nitreux qu'il contient, en le chauffant avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque (Pelouze). Il se forme dans ce cas de l'eau et de l'azote :

$$AzO^3 + SO^3,HO + AzH^3,SO^3,HO = Az^2 + SO^8,5HO \text{ (1)}.$$

Ce mode de purification est employé maintenant dans un grand nombre d'usines.

Lorsque l'acide a été fabriqué avec des pyrites, il peut retenir en dissolution de l'acide arsénique, comme l'a reconnu M. Dupasquier.

L'emploi d'un acide sulfurique arsénial présente des inconvénients très graves, soit dans les recherches de médecine légale, qui se font au moyen de l'appareil de Marsh, soit dans la fabrication de l'acide acétique par le procédé de M. Mollerat.

M. Dupasquier propose, comme moyen de purification de l'acide sulfurique arsenical, de traiter cet acide par le sulfure de barium, qui forme du sulfate de barite et du sulfure d'arsenic insolubles dans l'acide.

Ce procédé est employé à Lyon sur une grande échelle, et fournit un acide aussi pur que celui qui est préparé avec le soufre de Sicile.

Usages de l'acide sulfurique.

L'acide sufurique a des usages très nombreux, et est employé dans presque toutes les industries chimiques.

Son énergie et sa fixité le rendent propre à isoler la plupart des acides.

La plus grande quantité de l'acide sulfurique est appliquée à la fabrication du sulfate de soude; cet acide sert à la préparation de l'alun, du sulfate de fer, du chlore, du phosphore, du glucose, de l'éther sulfurique et de la plupart des autres éthers, des bougies stéariques, et à la purification de certaines huiles, etc.

L'acide sulfurique est le réactif que l'on emploie le plus souvent dans les laboratoires de chimie.

(1) On n'évite pas, comme on l'avait cru, la présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique en puisant cet acide sur un point où il a été en contact avec un excès d'acide sulfureux ; l'acide sulfurique des chambres de plomb marquant 55°, et sentant fortement l'acide sulfureux, ne décolore pas à froid l'indigo ; mais lorsqu'on chauffe légèrement cet acide coloré par l'indigo et qu'on y ajoute de l'acide concentré et pur, la disparition rapide de la couleur bleue montre que l'acide sulfurique contenait un composé oxigéné de l'azote.

ACIDE HYPOSULFUREUX. S_2O^2.

L'acide hyposulfureux n'existe à l'état isolé que pendant quelques instants; lorsqu'on traite un hyposulfite par des acides, il se forme bientôt de l'acide sulfureux et un dépôt de soufre : $S^2O^2 = S + SO^2$.

Les propriétés de l'acide hyposulfureux sont donc inconnues; nous nous bornerons à indiquer les principaux cas de production des hyposulfites.

Les hyposulfites se produisent :

1° Dans la réaction de certains métaux, comme le zinc, sur l'acide sulfureux :

$$3SO^2 + 2Zn = ZnO,S^2O^2 + ZnO,SO^2.$$

2° Dans l'action du soufre sur quelques oxides solubles :

$$3MO + S^4 = MO,S^2O^2 + 2MS.$$

3° Dans l'action du soufre sur les sulfites :

$$MO,SO^2 + S = MO,S^2O^2.$$

4° Dans l'action de l'oxigène sur les sulfures :

$$MS^2 + O^3 = MO, S^2O^2.$$

Composition.

L'analyse de l'acide hyposulfureux se fait en déterminant la quantité de soufre et de barite contenus dans l'hyposulfite de barite, et en déduisant l'oxigène par différence; on trouve ainsi que l'acide hyposulfureux est formé de :

400,00 = soufre;
200,00 = oxigène;
600,00 = acide hyposulfureux.

Cette quantité, qui sature un équivalent de base, a dû être considérée comme exprimant un équivalent d'acide hyposulfureux; on la représente par la formule S^2O^2.

On conçoit que la formule SO n'indiquerait que la moitié de la quantité d'acide hyposulfureux nécessaire à la neutralisation des bases, et bien que représentant la composition centésimale de l'acide hyposulfureux, elle ne pourrait être substituée à la formule S^2O^2.

SÉRIE THIONIQUE.

Les quatre acides qui composent cette série ont entre eux la plus grande analogie. On les distingue principalement par leur composition et par la rapidité plus ou moins grande avec laquelle ils se décomposent; leur stabilité diminue à mesure qu'ils contiennent plus de soufre.

Les combinaisons qu'ils forment avec les bases ont seules été examinées avec soin.

Ces acides sont incolores; leur saveur est franchement acide; le chlore les transforme en acide sulfurique, à l'exception de l'acide dithionique. Ils forment des sels solubles avec la barite, la strontiane, la chaux et l'oxide de plomb. Ils saturent tous un équivalent de base. On les isole par la même méthode, qui consiste à traiter leur sel de barite par l'acide sulfurique. Ces acides se décomposent de la même manière spontanément ou par l'action de la chaleur. Leur dissolution, exposée dans le vide de la machine pneumatique à une basse température, se concentre sans que l'acide se volatilise. Ils se décomposent à un certain point de concentration.

Les formules suivantes indiquent le mode de décomposition qu'éprouvent les acides de la série thionique :

Acide pentathionique. . $S^5O^5 = S^4O^5 + S$
Acide tétrathionique. . $S^4O^5 = S^3O^5 + S$
Acide trithionique. . . $S^3O^5 = SO^3 + SO^2 + S$
Acide dithionique . . . $S^2O^5 = SO^3 + SO^2$.

MM. Fordos et Gélis ont étudié l'action de la potasse sur ces acides et sur leurs sels, et ont reconnu que tous étaient décomposés à l'exception de l'acide dithionique.

Les produits de cette décomposition sont des sulfites et des hyposulfites. Il ne se forme jamais de sulfate ni de sulfure.

L'acide pentathionique se transforme sous l'influence de la potasse en hyposulfite de potasse :

$$2(S^5O^5) + 5KO = 5(KO,S^2O^2).$$

L'acide tétrathionique et l'acide trithionique donnent avec la potasse un sulfite et un hyposulfite :

$$2(S^4O^5) + 5KO = 2(KO,SO^2) + 3(KO,S^2O^2).$$
$$2(S^3O^5) + 5KO = 4(KO,SO^2) + KO,S^2O^2.$$

ACIDE DITHIONIQUE OU HYPOSULFURIQUE. S^2O^5.

Cet acide a été découvert en 1819 par MM. Gay-Lussac et Welter, qui en ont tracé l'histoire la plus complète.

Il se forme lorsqu'on fait passer de l'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du peroxide de manganèse. On obtient en dissolution du sulfate et de l'hyposulfate de manganèse : $3SO^2 + 2MnO^2 = MnO,SO^3 + MnO,S^2O^5$.

On traite cette liqueur par la barite, qui précipite le protoxide de manganèse, et sépare l'acide sulfurique à l'état de sulfate de barite insoluble.

L'hyposulfate de barite, qui est soluble, reste dans les liqueurs; en précipitant la barite par l'acide sulfurique, on obtient l'acide dithionique pur.

Propriétés.

On ne connaît pas l'acide dithionique à l'état anhydre; son hydrate est liquide, incolore, d'une réaction fortement acide; il peut être amené dans le vide à la densité de 1,347; si l'on dépasse cette concentration, il se décompose en acide sulfurique et en acide sulfureux : $S^2O^5,HO = SO^2 + SO^3,HO$.

La chaleur fait éprouver à cet acide la même décomposition. Il a peu de tendance à se suroxider; l'acide azotique, le chlore, l'oxigène, ne lui font subir aucune modification.

Tous les dithionates sont solubles dans l'eau, et affectent en général des formes cristallines d'une grande régularité.

Composition.

On détermine la composition de l'acide dithionique en analysant le dithionate de barite. On calcine ce sel, qui se change par la chaleur en acide sulfureux et en sulfate de barite. Le poids de ce dernier sel donne la quantité de barite contenue dans le dithionate.

On détermine le soufre en chauffant le dithionate de barite avec de la potasse et de l'azotate de potasse; on obtient ainsi un mélange de sulfate de barite, de sulfate de potasse, de potasse libre et d'azotite de potasse; on sature la liqueur par un excès d'acide azotique, et on la traite par du chlorure de barium qui précipite ainsi tout le soufre à l'état de sulfate de barite.

Lorsqu'on a déterminé les proportions de barite et de soufre contenues dans un poids connu de dithionate de barite pur et sec, l'oxigène de l'acide dithionique est déduit par une soustraction.

On trouve ainsi que 400 parties de soufre sont unies dans l'acide dithionique à 500 parties d'oxigène.

Ces quantités représentent deux équivalents de soufre et cinq équivalents d'oxigène. Comme elles neutralisent un équivalent de barite, on en a conclu que l'équivalent de l'acide dithionique a pour formule S^2O^5.

ACIDE TRITHIONIQUE.

Cet acide est quelquefois appelé acide sulfhyposulfurique; il a été découvert par M. Langlois, qui l'a obtenu en traitant le sulfite acide de potasse par le soufre. Le sulfhyposulfate de potasse, décomposé par l'acide hydrofluosilicique, donne naissance à l'acide libre: cet acide se produit encore dans d'autres circonstances; lorsqu'on traite, par exemple, les hyposulfites en dissolution concentrée par l'acide sulfureux (Plessy), ou

qu'on abandonne à une décomposition spontanée des hyposulfites de zinc, de cadmium et de plomb :

$$2(ZnO,S^2O^2) = ZnS + ZnO,S^3O^5.$$

Cette décomposition s'opère, d'après MM. Fordos et Gélis, par le seul effet de la concentration des dissolutions de ces sels.

On peut préparer aussi des trithionates, suivant M. Baumann, en faisant digérer à + 70° un dithionate avec du soufre.

L'acide trithionique précipite en noir l'azotate de protoxide de mercure; ce caractère peut servir dans certains cas à le distinguer des autres acides plus sulfurés de la même série, qui précipitent en jaune par ce réactif.

Les trithionates sont facilement décomposés par la chaleur. Ils donnent du soufre, de l'acide sulfureux et un résidu de sulfate :

$$KO,S^3O^5 = S + SO^2 + KO,SO^3.$$

L'eau bouillante leur fait subir le même mode de décomposition.

ACIDE TÉTRATHIONIQUE OU ACIDE HYPOSULFURIQUE BI-SULFURÉ. S^4O^5.

On doit la découverte de cet acide à MM. Fordos et Gélis, qui l'ont obtenu en traitant les hyposulfites, et notamment celui de baryte, par l'iode. Chaque équivalent d'hyposulfite absorbe un demi-équivalent d'iode, comme l'indique la formule suivante :

$$2(S^2O^2,BaO) + I = BaI + BaO,S^4O^5.$$

MM. Fordos et Gélis ont obtenu encore l'acide tétrathionique en traitant les hyposulfites par les persels de fer, de cuivre et d'or, ou par la décomposition spontanée de l'acide pentathionique.

ACIDE PENTATHIONIQUE. S^5O^5.

Cet acide a été retiré par MM. Fordos et Gélis des produits de la réaction de l'eau sur les chlorures de soufre.

L'acide pentathionique se distingue de l'acide hyposulfureux avec lequel il est isomère, parce qu'il forme des sels beaucoup moins solubles dans l'eau que les hyposulfites, et que les pentathionates sont sans action sur l'iode.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXIGÈNE.

OXIDE DE SÉLÉNIUM.

M. Berzélius donne le nom d'oxide de sélénium à un corps gazeux qui se produit lorsqu'on chauffe du sélénium dans l'oxigène sans l'enflammer.

Ce corps a une forte odeur caractéristique de raves; il paraît neutre; ses propriétés sont à peine connues.

ACIDE SÉLÉNIEUX. SeO_2.

Cet acide, qui correspond à l'acide sulfureux, se produit, soit en chauffant du sélénium dans un excès d'oxigène, soit en dissolvant le sélénium dans l'acide azotique ou l'eau régale.

L'acide sélénieux est solide, très soluble, d'une saveur acide. Il cristallise en longues aiguilles ou en prismes volumineux; lorsqu'on le chauffe, il se volatilise sans entrer en fusion, et donne un gaz jaunâtre. Il est réduit facilement par les corps avides d'oxigène. Ainsi plusieurs métaux, sous l'influence d'une liqueur acide, précipitent le sélénium sous forme de poussière rouge cinabre.

On réduit encore facilement l'acide sélénieux en faisant chauffer sa dissolution avec de l'acide sulfureux ou mieux encore avec du sulfite d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

ACIDE SÉLÉNIQUE. SeO^3,HO.

Propriétés.

Cet acide présente quelque analogie avec l'acide sulfurique; cependant il n'est pas connu à l'état anhydre. Son hydrate est liquide et d'une affinité pour l'eau qui peut être comparée à celle de l'acide sulfurique monohydraté. Sa densité est de 1,6. Il a une telle affinité pour la barite, que l'acide sulfurique, malgré son énergie et l'insolubilité du sulfate de barite, ne décompose pas le séléniate de barite. Cet acide produit dans son contact avec l'eau autant de chaleur que l'acide sulfurique; l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique sont sans action sur lui. Il se décompose, vers 300°, en acide sélénieux et en oxigène.

L'acide sélénique peut dissoudre un grand nombre de métaux et même l'or. Mélangé avec l'acide chlorhydrique, il forme une espèce d'eau régale, et dégage du chlore : $SeO^3 + HCl = HO + SeO^2 + Cl$.

Préparation.

L'acide sélénique prend naissance lorsqu'on calcine un sélénite avec l'azotate de potasse.

On obtient l'acide sélénique en décomposant le séléniate de plomb par l'acide sulfurique.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'OXIGÈNE.

ACIDE TELLUREUX. TeO^2.

L'acide tellureux est moins volatil que le tellure; il est réduit très facilement par le charbon, souvent même avec une sorte de détonation. L'hydrogène le réduit aussi, mais assez lentement, et à la température rouge.

L'acide tellureux s'obtient :

1° En oxidant le tellure, à l'air libre, sous l'influence d'une température élevée;

2° En attaquant le tellure par l'acide azotique;

3° En décomposant par l'eau le chlorure de tellure.

ACIDE TELLURIQUE. TeO^3.

L'acide tellurique prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans un tellurite de potasse avec excès d'alcali. On combine ensuite l'acide tellurique avec la barite, et l'on décompose le sel par l'acide sulfurique.

L'acide tellurique cristallise en gros prismes hexagonaux qui contiennent trois équivalents d'eau.

Il se dissout lentement dans l'eau et rougit faiblement le tournesol.

Lorsqu'on le chauffe à une température modérée, il se transforme en un corps jaune, qui constitue un état isomérique de l'acide tellurique.

Il forme avec les bases des tellurates, qui, sous l'influence de la chaleur, sont ramenés à l'état de tellurites.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXIGÈNE.

Le phosphore produit, en se combinant à l'oxigène, les composés suivants :

Acide phosphorique PhO^5;
— phosphoreux PhO^3;
— hypophosphoreux PhO;
— phosphatique $Ph^3O^{13} = PhO^3,2PhO^5$;
Oxide de phosphore Ph^2O.

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE. PhO^5.

Propriétés.

L'acide phosphorique anhydre est solide, blanc; il se présente ordinairement en flocons filamenteux et déliquescents; mis dans l'eau, il s'hydrate en faisant entendre un bruit comparable à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans ce liquide; il se volatilise à une température blanche sans éprouver de décomposition; comme son point de volatilisation est très élevé, il peut déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons. Il est décomposé par le charbon, sous l'influence de la chaleur, et forme de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone et du phosphore. Son affinité pour l'eau est très grande : chauffé avec l'acide sulfurique ordinaire, il le déshydrate, et produit de l'acide sulfurique anhydre.

Cette grande affinité pour l'eau fait souvent employer l'acide phosphorique pour dessécher les gaz; cet acide sert aussi, dans les recherches de chimie, à déshydrater certaines substances organiques, et à déterminer la combinaison de l'oxigène et de l'hydrogène qu'elles contiennent pour former de l'eau dont l'acide phosphorique s'empare.

Préparation.

On obtient l'acide phosphorique anhydre, en faisant brûler du phosphore dans de l'air privé d'humidité.

On introduit sous une cloche, contenant de l'air desséché au moyen de la chaux, quelques fragments de phosphore en combustion.

L'expérience doit être faite sur une cuve à mercure. Ce liquide monte dans la cloche, à mesure que la combustion continue et remplace l'oxigène qui est absorbé par le phosphore. On voit se déposer, contre les parois de la cloche, des flocons lanugineux d'acide phosphorique anhydre. La quantité d'acide phosphorique qui se produit, dans l'expérience précédente, dépend de la capacité de la cloche, et, par conséquent, de la proportion d'oxigène qui s'y trouve; lorsque ce gaz est absorbé, le phosphore s'éteint.

On a cherché à rendre cette opération continue, en faisant brûler du

phosphore dans un courant d'air sec. L'appareil suivant, que l'on doit à M. Delalande, est généralement employé dans les laboratoires (pl. 11, fig. 6) : il consiste en un ballon B à trois tubulures. La tubulure E communique avec une série de tubes contenant du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique destinés à dessécher l'air. La tubulure F porte un large tube de verre H, à l'extrémité duquel se trouve suspendue une capsule où l'on place le phosphore. La tubulure H communique avec un flacon portant, à l'une de ses tubulures I, un tube en cuivre D, qui peut être chauffé avec de l'esprit de vin ou du charbon, et qui détermine un courant d'air dans l'appareil.

On commence par introduire du phosphore dans la capsule au moyen du tube de verre G; on enflamme le phosphore avec une tige de fer rouge; la circulation de l'air s'établit dans l'appareil, et l'on voit bientôt le ballon se remplir de flocons d'acide phosphorique anhydre.

On jette de temps en temps de petits morceaux de phosphore par le tube G, en ayant soin de fermer l'ouverture de ce tube par un bouchon, dès que le phosphore est introduit, afin d'éviter l'accès de l'air humide dans l'appareil.

Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique.

Les phénomènes qui résultent de l'action de l'eau sur l'acide phosphorique se rattachent à la découverte de l'isomérie, et constituent un des points les plus intéressants des théories chimiques.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique ordinaire n'avait pas la propriété de précipiter l'albumine, mais que l'acide phosphorique, après avoir été calciné, formait des flocons blancs et abondants dans l'albumine et la coagulait avec la même facilité que l'acide azotique. On avait reconnu, en outre, qu'une dissolution d'acide phosphorique calciné, abandonnée à elle-même, perdait la propriété de précipiter l'albumine, et pouvait la coaguler après une nouvelle calcination.

Clarke, chimiste anglais, avait observé que le phosphate de soude ordinaire, qui forme un précipité jaune dans les sels d'argent, précipitait ces sels en blanc après avoir été calciné au rouge.

Ce chimiste, croyant que les précipités jaune et blanc, formés dans les sels d'argent par les phosphates, avaient la même composition, introduisit dans la science l'idée de l'*isomérie*, d'après laquelle deux corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, peuvent néanmoins offrir des propriétés différentes.

L'idée d'isomérie s'appuyait du reste sur des expériences très précises faites antérieurement par M. Chevreul, et qui démontraient que l'albumine coagulée par la chaleur et l'albumine évaporée dans le vide avaient la même composition, tout en présentant des propriétés différentes.

Cependant, les analyses de Clarke, qui avaient donné naissance à l'isomérie, étaient inexactes.

M. Graham démontra, par des expériences rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude calcinés n'avaient pas la même composition qu'avant la calcination, et que leur action différente sur l'albumine ou sur les sels d'argent s'expliquait naturellement, puisque leur composition n'était pas la même.

M. Graham fit paraître alors, sur les hydrates de l'acide phosphorique, un travail remarquable, dont nous allons présenter les principaux résultats.

Il existe trois combinaisons de l'eau avec l'acide phosphorique :

$$PhO^5,HO. \quad PhO^5,2HO. \quad PhO^5,3HO.$$

Ces trois hydrates sont surtout caractérisés par des capacités de saturation différentes, et proportionnelles à l'eau même qu'ils renferment; ils produisent avec les bases les séries salines suivantes :

$$MO,PhO^5. \quad (MO)^2,PhO^5. \quad (MO)^3,PhO^5.$$

Le premier hydrate a été nommé *acide métaphosphorique;* le second, *acide pyrophosphorique*, et le troisième, *acide phosphorique*.

Ces acides ont une grande tendance à prendre autant d'équivalents de bases qu'ils contiennent d'équivalents d'eau; toutefois, ces bases peuvent être remplacées en partie par de l'eau, qui paraît remplir dans les sels le même rôle qu'un oxide métallique. Ainsi les phosphates et les pyrophosphates peuvent être représentés par les formules suivantes, M indiquant d'une manière générale un équivalent de métal :

$$\text{Phosphates} \ldots \begin{cases} (MO)^3,PhO^5. \\ (MO)^2,PhO^5,HO \\ MO,PhO^5,2HO. \end{cases} \quad \text{Pyrophosphates.} \begin{cases} (MO)^2,PhO^5. \\ \\ MO,PhO^5,HO \end{cases}$$

Les considérations précédentes ont été développées par M. Liebig, et étendues par cet illustre chimiste à un grand nombre d'acides organiques.

On avait regardé pendant longtemps un sel neutre comme étant formé d'un équivalent d'acide et d'un équivalent de base.

Cette règle n'est plus applicable à tous les sels, puisqu'un phosphate neutre contient 3 équivalents de base, et un pyrophosphate 2 équivalents. Il devient nécessaire de séparer les acides en *acides monobasiques*, qui ne prennent que 1 équivalent de base pour former des sels neutres; en *acides bibasiques*, qui s'unissent à 2 équivalents de base pour constituer des sels neutres, et en *acides tribasiques*, qui prennent 3 équivalents de base.

En s'appuyant sur ces considérations, on reconnaît que l'acide métaphosphorique est un acide monobasique; l'acide pyrophosphorique bibasique; l'acide phosphorique tribasique.

Il est facile de s'expliquer maintenant les modifications que l'acide phosphorique et les phosphates éprouvent par la chaleur.

En effet, l'acide phosphorique, qui ne précipite pas l'albumine, a pour composition $PhO^5,3HO$; lorsqu'on le calcine, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en PhO^5,HO (acide métaphosphorique), qui est un nouvel acide ayant la propriété de précipiter l'albumine. Ce dernier acide se changeant peu à peu dans l'eau en acide phosphorique $PhO^5,3HO$, on conçoit qu'il cesse, au bout d'un certain temps, de coaguler l'albumine.

On conçoit également les changements que subit le phosphate de soude lorsqu'on le calcine : en effet, le phosphate de soude qui précipite l'azotate d'argent en jaune, a pour formule, après avoir été desséché, $(NaO)^2,PhO^5,HO$: dans ce sel, l'équivalent d'eau HO peut être assimilé à un troisième équivalent de base NaO. Sa réaction sur l'azotate d'argent est exprimée par la formule suivante :

$$(NaO)^2,PhO^5,HO + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5) + AzO^5,HO.$$

On voit que, dans ce cas, un équivalent d'acide azotique se trouve mis en liberté ; aussi la liqueur, qui était alcaline d'abord, est devenue acide après la précipitation.

Lorsqu'on calcine le phosphate de soude, on lui fait perdre un équivalent d'eau, et on le transforme en pyrophosphate de soude $(NaO)^2,PhO^5$.

L'acide pyrophosphorique étant un acide différent de l'acide phosphorique, qui ne prend que deux équivalents de base pour former des sels neutres, on conçoit qu'un pyrophosphate puisse produire un précipité blanc dans l'azotate d'argent, tandis que ce dernier sel était précipité en jaune par un phosphate.

Dans la réaction du pyrophosphate de soude sur l'azotate d'argent, la liqueur reste neutre :

$$(NaO)^2,PhO^5 + 2(AgO,AzO^5) = (AgO)^2,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5).$$

On voit donc en résumé que les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide phosphorique et aux phosphates, sont dues à un changement réel dans l'état d'hydratation de ces corps.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE. PhO^5,HO.

Propriétés.

L'acide métaphosphorique est vitreux, incristallisable ; il coagule l'albumine et forme dans les sels de barite solubles un précipité blanc. Il précipite les sels de chaux et d'argent sous la forme de masses blanches et gluantes.

L'acide métaphosphorique s'hydrate peu à peu au contact de l'eau, et passe avant de se transformer en acide phosphorique $PhO^5,3HO$, par l'état intermédiaire d'acide pyrophosphorique $PhO^5,2HO$.

Préparation.

On obtient cet acide :

1° En calcinant fortement l'acide phosphorique trihydraté ;

2° En décomposant le phosphate d'ammoniaque par la chaleur ;

3° En traitant par l'acide sulfhydrique le métaphosphate de plomb PbO,PhO^5. Il se forme ainsi du sulfure de plomb insoluble, et de l'acide métaphosphorique.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE. PhO^5,2HO.

Propriétés.

Cet acide est vitreux comme l'acide métaphosphorique.

M. Péligot a reconnu que l'acide pyrophosphorique pouvait cristalliser avec deux équivalents d'eau.

L'acide pyrophosphorique ne précipite ni l'albumine, ni les sels de barite; saturé par une base, comme la soude ou la potasse, il donne naissance à des sels précipitant en blanc les sels d'argent.

Préparation.

On obtient l'acide pyrophosphorique en transformant par la chaleur le phosphate de soude $(NaO)^2$,PhO^5,HO en pyrophosphate $(NaO)^2$,PhO^5 ; puis en précipitant le sel par de l'acétate de plomb :

Il se forme du pyrophosphate de plomb qui, décomposé par l'acide sulfhydrique donne l'acide pyrophosphorique.

Une dissolution d'acide métaphosphorique se transforme peu à peu en un mélange d'acide pyrophosphorique et d'acide phosphorique trihydraté. Après un temps très court, l'acide pyrophosphorique finit par se changer lui-même en acide phosphorique trihydraté.

ACIDE PHOSPHORIQUE TRIHYDRATÉ. PhO^5,3HO.
(ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE.)

Propriétés.

Cet acide peut cristalliser; d'après M. Péligot, ses cristaux ont pour formule PhO^5,3HO. Il est inodore, sa saveur est franchement acide. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et forme une masse vitreuse ; la calcination le transforme successivement en acide pyrophosphorique et en acide métaphosphorique. La chaleur ne peut le ramener à l'état d'acide phosphorique anhydre.

L'acide phosphorique trihydraté se volatilise à une température très élevée, attaque le verre et la porcelaine ; il est réduit par le charbon, et donne de l'oxide de carbone, de l'acide carbonique et du phosphore.

Fondu dans un creuset de platine, en présence du charbon ou d'un gaz réducteur, il attaque ce métal, et forme un phosphure de platine fu-

sible. Toutefois une partie de l'acide échappe à la décomposition, et distille en présence du charbon.

L'acide phosphorique trihydraté se distingue des hydrates précédents par les deux propriétés suivantes :

1° Il ne précipite pas l'albumine;

2° Combiné aux bases, il donne naissance à des phosphates, précipitant en jaune l'azotate d'argent.

Composition.

Pour analyser l'acide phosphorique, on chauffe un poids connu de phosphore avec un excès d'acide azotique, et on calcine l'acide phosphorique qui s'est formé, avec une quantité connue d'oxide de plomb.

Soit P le poids du phosphore; P′ celui de l'oxide de plomb; P″ le poids du phosphate de plomb.

L'oxigène de l'acide phosphorique est représenté par $P'' - P - P'$.

On trouve ainsi :

$$\text{Acide phosphorique} = \begin{cases} \text{Phosphore } 44,44 \\ \text{Oxigène. . } 55,56 \end{cases}$$

$$100,00$$

En représentant l'acide phosphorique par la formule PhO^5, la composition de cet acide en équivalent est :

$$\begin{aligned} Ph &= 400; \\ O^5 &= 500. \end{aligned}$$

$$900$$

Le nombre 900 est la quantité d'acide phosphorique qui s'unit à trois équivalents de base pour former des phosphates neutres.

Préparation.

On prépare l'acide phosphorique hydraté en oxidant le phosphore par l'acide azotique; on opère sur une petite quantité de phosphore pour éviter une action trop vive qui pourrait déterminer l'explosion de l'appareil et causer des accidents.

On prend en général 30 gr. de phosphore, et 200 gr. d'acide azotique à 20° de l'aréomètre de Baumé. On chauffe le mélange avec quelques charbons, en ayant le soin de retirer le feu dès que les vapeurs rutilantes commencent à se dégager avec quelque abondance. La liqueur est ensuite concentrée jusqu'à consistance sirupeuse. L'évaporation s'achève dans une capsule de platine, parce que l'acide phosphorique attaque le verre.

On prépare encore l'acide phosphorique hydraté en décomposant par l'eau le perchlorure de phosphore qui a pour formule $PhCl^5$.

$$PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl.$$

On évapore la liqueur pour chasser l'acide chlorhydrique qui s'est formé.

L'acide phosphorique peut être retiré des os qui, après leur calcination à l'air, sont composés de 1 p. de carbonate de chaux, et 4 p. environ de phosphate de chaux.

On traite les os calcinés par de l'acide azotique qui dissout le phosphate; cette dissolution est précipitée par l'azotate de plomb; il se forme du phosphate de plomb insoluble qu'on lave à plusieurs reprises.

Le phosphate de plomb est traité par l'acide sulfurique qui donne naissance à du sulfate de plomb insoluble, et à de l'acide phosphorique: 100 p. de phosphate de plomb exigent 33 p. d'acide sulfurique pour se décomposer.

La liqueur est filtrée et évaporée à consistance sirupeuse : on calcine ensuite au rouge sombre dans un creuset de platine le produit de cette évaporation, afin de chasser l'excès d'acide sulfurique employé pour décomposer le phosphate de plomb.

On peut encore retirer l'acide phosphorique des os calcinés, en les traitant par les deux tiers de leur poids d'acide sulfurique, et ajoutant dans le mélange dix parties d'eau.

Il se forme du sulfate de chaux insoluble et du phosphate acide de chaux soluble. On ajoute dans la liqueur un excès d'ammoniaque, qui produit du phosphate d'ammoniaque soluble, et du phosphate de chaux basique insoluble.

Le phosphate d'ammoniaque ainsi obtenu donne par la calcination de l'acide métaphosphorique qui se change, dans l'eau, en acide phosphorique ordinaire.

État naturel.

L'acide phosphorique se trouve dans la nature à l'état de phosphates de fer, de manganèse, de plomb, de chaux, d'alumine, de magnésie et de phosphate ammoniaco-magnésien. Un grand nombre de substances d'origine organique contiennent des phosphates.

ACIDE PHOSPHOREUX ANHYDRE. PhO_3.

L'acide phosphoreux anhydre est blanc, solide et volatil.

Il est soluble dans l'eau ; son affinité pour ce liquide est très grande ; il absorbe facilement l'oxigène et se transforme en acide phosphorique. Une température peu élevée suffit pour l'enflammer.

ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATÉ.

Propriétés.

L'acide phosphoreux hydraté a pour formule $PhO^3,3HO$. D'après M. Wurtz, deux de ces équivalents d'eau peuvent seuls être chassés par les bases ; les phosphites retiennent tous un équivalent d'eau.

L'acide phosphoreux hydraté cristallise en parallélipipèdes transparents. Quand on le chauffe, il se transforme en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré.

Il a une grande affinité pour l'oxigène, et peut réduire certains oxides métalliques.

Lorsqu'on le chauffe avec l'oxide de mercure, il réduit cet oxide et se transforme en acide phosphorique. Il décompose aussi les sels d'or et d'argent.

Composition.

L'acide phosphoreux est formé de :

Phosphore	= 400
Oxigène.	= 300
Acide phosphoreux	= 700

Préparation.

Pour obtenir l'acide phosphoreux anhydre, on chauffe légèrement du phosphore dans un tube de verre effilé, où l'on fait passer lentement un courant d'air atmosphérique, de manière que l'oxigène ne soit jamais en excès; l'acide phosphoreux vient alors se condenser dans la partie froide du tube.

Pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté, on décompose par l'eau le protochlorure de phosphore $PhCl^3$.

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

Lorsqu'on évapore la liqueur à sec, l'acide chlorhydrique se dégage et l'acide phosphoreux hydraté cristallise. Pour préparer l'acide phosphoreux rapidement, on fait souvent arriver un courant de chlore dans du phosphore fondu dans de l'eau chaude ; le chlorure de phosphore se décompose alors au moment même de sa formation.

ACIDE PHOSPHATIQUE OU HYPOPHOSPHORIQUE. Ph_3O_{13}.

Les fumées blanches que dégage le phosphore au contact de l'air froid, ne sont autre chose que de l'acide phosphatique hydraté.

Pour préparer et condenser d'une manière facile cet acide, on abandonne à l'air humide des bâtons de phosphore placés dans des tubes effilés; le phosphore disparaît peu à peu et donne naissance à un liquide sirupeux, incolore, très acide, qui est l'acide phosphatique (pl. 11, fig. 5).

L'acide phosphatique ne forme pas de sels particuliers dans son contact avec les bases, et produit avec elles des phosphites et des phosphates.

Cet acide peut être représenté dans sa composition par 2 équivalents d'acide phosphorique et un équivalent d'acide phosphoreux :

$$Ph^3O^{13} = 2PhO^5 + PhO^3.$$

Il se comporte, en général, comme un mélange de ces deux acides

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. PhO.

L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; son hydrate est représenté par la formule PhO,3HO. Les bases ne déplacent dans cet hydrate qu'un équivalent d'eau; d'après M. Wurtz, les hypophosphites ont pour composition générale MO,PhO,2HO.

Propriétés.

L'acide hypophosphoreux est blanc, visqueux, très avide d'oxigène; il se décompose par la chaleur en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide qui rendent ce gaz spontanément inflammable.

Il réduit un certain nombre d'oxides métalliques, comme le peroxide de plomb, et se transforme en acide phosphorique.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il change ce dernier en acide sulfureux et donne naissance à un dépôt de soufre. Cette propriété permet de le distinguer de l'acide phosphoreux, qui ne donne pas de dépôt de soufre quand on le fait chauffer avec l'acide sulfurique.

L'acide hypophosphoreux décompose par l'ébullition le sulfate de cuivre, produit un dépôt de cuivre métallique et un dégagement d'hydrogène. Si la réaction se fait à une température peu élevée, on obtient, au lieu de cuivre métallique, une combinaison de ce métal avec l'hydrogène (hydrure de cuivre) découverte par M. Wurtz.

Préparation.

On prépare facilement l'acide hypophosphoreux en faisant bouillir du sulfure de barium avec du phosphore; il se forme de l'hypophosphite de barite et de l'acide sulfhydrique qui se dégage.

$$BaS^2 + Ph + 2HO = 2HS + BaO,PhO.$$

En décomposant l'hypophosphite de barite par l'acide sulfurique, on obtient l'acide hypophosphoreux pur.

Composition.

L'acide hypophosphoreux est formé de :

Phosphore	= 400
Oxigène.	= 100
Acide hypophosphoreux.	= 500

Il contient, en outre, une quantité d'eau qui n'a pas été déterminée.

OXIDE DE PHOSPHORE. Ph^2O.

On connaît l'oxide de phosphore sous deux modifications, l'une rouge et l'autre jaune.

Propriétés de l'oxide rouge.

Ce corps a la couleur du minium; il est inodore, plus dense que l'eau, ne luit pas dans l'obscurité, résiste à la température du mercure bouillant sans se décomposer; à la température rouge, il se transforme en acide phosphorique et en phosphore : $5Ph^2O = PhO^5 + Ph^9$.

Il s'enflamme quand on le met en contact avec l'acide azotique; et détone à froid quand on le mêle avec le chlorate de potasse. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles essentielles : le chlore le décompose en produisant du chlorure de phosphore et de l'acide phosphorique. D'après les analyses de M. Leverrier, l'oxide de phosphore est formé de deux équivalents de phosphore et d'un équivalent d'oxigène.

Préparation.

L'oxide rouge de phosphore se produit lorsqu'on fait brûler du phosphore dans l'air ou mieux sous l'eau.

Pour l'obtenir par cette dernière méthode, on fait arriver un courant d'air atmosphérique sur du phosphore tenu en fusion sous l'eau.

Ainsi préparé, l'oxide de phosphore n'est jamais pur; il contient toujours un excès de phosphore; pour l'en débarrasser, on le traite par l'huile de naphte, ou le sulfure de carbone, qui dissolvent le phosphore libre et laissent l'oxide rouge.

OXIDE JAUNE DE PHOSPHORE.

L'oxide jaune de phosphore, dont on doit la découverte à M. Leverrier, doit être considéré comme une modification isomérique de l'oxide rouge; il se distingue de ce dernier corps par sa solubilité dans la potasse. Cet oxide peut exister à l'état anhydre et à l'état d'hydrate.

L'oxide anhydre n'est pas sensiblement soluble dans l'eau; il peut se combiner avec l'ammoniaque et en absorbe environ 5 pour 100 de son poids. Les oxides faciles à réduire, tels que ceux de cuivre, de mercure, d'argent, sont décomposés par l'oxide de phosphore, et donnent un mélange de phosphate et de phosphure.

Chauffé à 300°, il se transforme en oxide rouge.

L'oxide de phosphore hydraté est représenté, d'après M. Leverrier, par la formule $Ph^2O,2HO$; il se déshydrate très facilement, perd son eau même dans le vide; rougit faiblement la teinture de tournesol et se dissout sensiblement dans l'eau.

Il se combine avec la potasse, l'ammoniaque, et forme des combinaisons colorées en brun.

Préparation.

Pour obtenir l'oxide jaune de phosphore, on suit le procédé indiqué par M. Leverrier, qui consiste à faire dissoudre du phosphore dans du

protochlorure de phosphore, et à abandonner la liqueur à l'air sous l'influence de la lumière.

Il se forme bientôt dans la liqueur une croûte jaune, qui est une combinaison d'acide phosphorique et d'oxide de phosphore, représentée par la formule PhO^5,Ph^2O. Ce composé se dissout dans l'eau qu'il colore en jaune; lorsqu'on porte cette dissolution à une température de 80° environ, il se dépose une poudre jaune, qui est de l'hydrate d'oxide de phosphore.

Cet hydrate, exposé dans le vide, se transforme en oxide de phosphore anhydre et cristallin.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXIGÈNE.

Le carbone se combine avec l'oxigène dans les proportions suivantes:

Oxide de carbone. . . = CO;
Acide carbonique . . . = CO^2;
— oxalique. . . . . = C^2O^3,HO;
— mésoxalique . . = C^3O^4;
— rhodizonique. . = $C^7O^7,3HO$;
— croconique . . . = C^5O^4,HO;
— mellitique. . . . = C^4O^3,HO.

OXIDE DE CARBONE. CO.

Ce gaz a été découvert par Priestley; sa véritable nature fut établie par Clément et Desormes.

Propriétés.

L'oxide de carbone est incolore, insipide, inodore, d'une densité de 0,967, complétement neutre, et à peine soluble dans l'eau.

Il est combustible et brûle avec une flamme bleue caractéristique, en produisant de l'acide carbonique: ($CO + O = CO^2$).

On a cru pendant longtemps que l'oxide de carbone n'exerçait que peu d'action sur l'économie animale, mais les recherches de M. Leblanc démontrent au contraire que ce gaz est très délétère, et que l'atmosphère devient mortelle pour un oiseau lorsqu'elle contient $\frac{1}{100}$ d'oxide de carbone.

La connaissance de ce fait est d'une haute importance pour l'hygiène; l'oxide de carbone prend naissance dans les foyers toutes les fois que le charbon s'y trouve en grand excès, et si les produits de la combustion viennent à s'introduire dans une pièce, soit par des conduits de calorifères qui se trouvent en mauvais état, soit parce que la clef d'un poële aurait été fermée, l'oxide de carbone produit des maux de tête, des ver-

tiges, et un commencement d'asphyxie que l'on attribuait jusqu'à présent à tort à l'acide carbonique.

L'oxigène peut, sous l'influence de la chaleur, transformer facilement l'oxide de carbone en acide carbonique. Plusieurs oxides sont réduits par l'oxide de carbone ; c'est principalement sur cette propriété qu'est basée la métallurgie du fer. L'oxide de carbone décompose également un grand nombre d'oxisels à cause de sa grande tendance à s'unir à l'oxigène. C'est ainsi qu'il forme à une température rouge avec le sulfate de chaux, de l'acide carbonique et du sulfure de calcium $4CO + CaO,SO^3 = 4CO^2 + CaS$).

Lorsqu'on expose à l'action de la radiation solaire des volumes égaux de chlore et d'oxide de carbone, le mélange diminue de moitié, et il se forme un gaz particulier qui a reçu le nom *d'acide chloroxicarbonique*.

Ce corps est gazeux, d'une densité de 3,438, sa formule est CO,Cl ; elle correspond à 2 volumes.

On a comparé ce corps à l'acide carbonique dans lequel un équivalent d'oxigène serait remplacé par un équivalent de chlore.

L'acide chloroxicarbonique est décomposé par l'eau, et transformé en acide carbonique et acide chlorhydrique : $COCl + HO = CO^2 + HCl$.

L'antimoine, l'arsenic, décomposent l'acide chloroxicarbonique, s'emparent du chlore qu'il contient et régénèrent l'oxide de carbone.

Dans son contact avec les oxides, l'acide chloroxicarbonique donne naissance à des chlorures et des carbonates ; $2MO + COCl = MCl + MO,CO^2$; avec les métaux il formerait de l'oxide de carbone et des chlorures métalliques.

Analyse de l'oxide de carbone.

Cette analyse est fondée sur la propriété que possède l'oxide de carbone, d'être transformé par l'oxigène, sous l'influence d'une étincelle électrique, en acide carbonique dont la composition est connue.

Un volume d'oxide de carbone exige, pour être transformé en acide carbonique, un demi-volume d'oxigène, et donne naissance à un volume d'acide carbonique.

On sait que l'acide carbonique contient son propre volume d'oxigène. Un volume d'oxide de carbone ne contient donc qu'un demi-volume d'oxigène.

Si on retranche de la densité de l'oxide de carbone la demi-densité de l'oxigène, le reste représente la quantité de carbone unie à ce dernier gaz :

0,96700 densité de l'oxide de carbone ;
0,55285 demi-densité de l'oxigène ;

0,41415 quantité de carbone contenue dans 1 vol. d'oxide de carbone.

Ce nombre 0,41415 représente par hypothèse un volume de vapeur de

carbone : donc un volume d'oxide de carbone est formé d'un volume de vapeur de carbone, et d'un demi-volume d'oxigène.

La formule CO correspond à deux volumes de ce gaz.

Préparation.

Les oxides difficiles à réduire donnent de l'oxide de carbone lorsqu'on les chauffe avec du charbon ; tandis que les oxides qui sont d'une réduction facile produisent de l'acide carbonique. En se fondant sur cette observation, on peut obtenir l'oxide de carbone en chauffant du charbon avec de l'oxide de zinc : $ZnO + C = CO + Zn$.

C'est même ainsi que Priestley a fait la découverte de ce gaz.

L'oxide de carbone se forme encore dans les foyers lorsque l'air ne s'y trouve pas en excès ; la flamme bleue que l'on observe souvent à la partie inférieure d'un fourneau recouvert de son dôme, provient en grande partie de la combustion de l'oxide de carbone.

On peut préparer facilement l'oxide de carbone en faisant passer un courant d'acide carbonique sur des charbons chauffés au rouge, qui se trouvent placés dans un tube de porcelaine. La réaction est exprimée par la formule suivante : $CO^2 + C = 2CO$.

Il est à remarquer que dans cette réaction l'acide carbonique double de volume en se changeant en oxide de carbone. En effet, $CO^2 = 2$ volumes, et $C^2O^2 = 4$ volumes. Cette transformation de l'acide carbonique qui est un gaz non inflammable en oxide de carbone, gaz combustible, est utilisée dans les arts métallurgiques.

On forme encore de l'oxide de carbone en chauffant du carbonate de chaux ou de barite avec un excès de charbon ou de fer ; $CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO$. On opère en général sur un mélange de 9 p. de craie et 1 p. de charbon.

Le procédé que l'on emploie ordinairement dans les laboratoires pour préparer l'oxide de carbone, consiste à décomposer dans un petit ballon l'acide oxalique ou le bioxalate de potasse (sel d'oseille) par un excès d'acide sulfurique monohydraté. On prend 1 p. de sel d'oseille ou d'acide oxalique et 5 p. d'acide sulfurique concentré : $C^2O^3,3HO + SO^3,HO = SO^3,4HO + CO + CO^2$.

L'acide oxalique ne peut exister à l'état anhydre ; quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré qui tend à le déshydrater, il se décompose en $CO + CO^2$, c'est-à-dire en volumes égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique.

On absorbe l'acide carbonique avec la potasse, et l'oxide de carbone reste parfaitement pur. Un semblable lavage est nécessaire dans la plupart des cas où l'on prépare l'oxide de carbone, parce qu'il est rare qu'il se forme sans être mêlé d'acide carbonique.

ACIDE CARBONIQUE.

La découverte de l'acide carbonique remonte au XVIe siècle; ce gaz est le premier que les anciens chimistes aient appris à distinguer de l'air atmosphérique.

Paracelse et Van Helmont reconnurent que les pierres calcaires laissaient dégager par la calcination un air particulier qu'ils appelèrent *acide crayeux*. De plus, Van Helmont constata que ce même acide se développait dans la fermentation des liquides sucrés, dans la combustion du charbon, et se rencontrait dans certaines excavations naturelles, telles que la *Grotte du Chien* dans les environs de Naples.

Hales, au XVIIe siècle, démontra que l'acide carbonique entrait en quantité considérable dans la composition des pierres calcaires, et Black, dans le siècle suivant, prouva que l'acide carbonique produit par la combustion et la fermentation était absorbé par les alcalis, les neutralisait, et qu'après cette absorption les alcalis faisaient effervescence avec les acides.

Priestley, à la fin du siècle dernier, reconnut l'existence de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique, et Lavoisier, en 1775, établit la composition de ce gaz, en démontrant par la synthèse qu'il était formé d'oxigène et de carbone.

Lavoisier entreprit même de fixer les rapports de ces deux éléments en brûlant un poids connu de charbon dans un excès d'oxigène, et en pesant l'acide carbonique obtenu après l'avoir absorbé dans une série de flacons remplis de potasse caustique. Il trouva que l'acide carbonique était formé de 28 de carbone, et de 72 d'oxigène.

Après Lavoisier, M. Berzélius évalua la proportion du carbone contenu dans l'acide carbonique à 27,65.

Enfin, MM. Dumas et Stas établirent la composition de l'acide carbonique par une méthode dont la précision ne laisse plus rien à désirer; ils démontrèrent que ce gaz contient 27,27 de carbone.

État naturel.

L'acide carbonique existe dans l'air, dans toutes les eaux en contact avec l'atmosphère, dans les puits et les galeries des mines de houille, et dans un grand nombre de grottes ou de cavités.

La fermentation, la combustion, la décomposition spontanée des matières organiques ou celle qui résulte de l'action de la chaleur; la respiration de tous les animaux jette dans l'atmosphère des quantités considérables d'acide carbonique que les végétaux décomposent incessamment sous l'influence de la lumière, en s'appropriant le carbone, et en restituant l'oxigène à l'air.

La nature présente l'acide carbonique à l'état de combinaison avec la plupart des oxides métalliques, constituant les marbres, la craie, les marnes, les carbonates de barite, de strontiane, de fer, de cuivre, etc.

Nous avons à examiner l'acide carbonique sous les trois états, *gazeux*, *liquide* et *solide*.

ACIDE CARBONIQUE GAZEUX.

L'acide carbonique gazeux est incolore, d'une saveur à peine sensible et légèrement aigre, d'une odeur piquante : sa densité est de 1,5290. Il donne à la teinture bleue de tournesol une nuance vineuse, qui disparaît par l'exposition à l'air ou par l'ébullition de la liqueur. La chaleur la plus forte n'altère pas l'acide carbonique gazeux, qui toutefois est décomposé par une série d'étincelles électriques en oxigène et en oxide de carbone ; phénomène d'autant plus singulier que, sous l'influence du fluide électrique, l'oxigène et l'oxide de carbone s'unissent et se changent en acide carbonique. On remarque pourtant que la décomposition n'est jamais complète, attendu que certains gaz, et particulièrement l'acide carbonique, s'opposent à l'action du fluide électrique sur des mélanges explosifs.

Le soufre, l'azote, le chlore et l'iode, sont sans action sur l'acide carbonique libre; mais l'hydrogène et le carbone le décomposent à une température élevée. L'hydrogène lui enlève la moitié de son oxigène, pour former de l'eau, et le convertit en oxide de carbone. Le charbon le transforme en oxide de carbone.

Plusieurs métaux décomposent en tout ou en partie l'acide carbonique. Les uns, tels que le fer, le zinc, le manganèse, n'enlèvent à cet acide que la moitié de son oxigène ; les autres, comme le potassium et le sodium, le décomposent entièrement, en séparent le carbone et se convertissent en oxides.

La densité de l'acide carbonique étant très considérable, on peut transvaser ce gaz d'une éprouvette dans une autre aussi facilement qu'un liquide.

La densité de l'acide carbonique sert à expliquer plusieurs phénomènes curieux; ainsi à Pouzzole, près de Naples, dans la grotte du Chien, on voit périr, en peu d'instants, les animaux de petite taille, tandis que les hommes peuvent s'y introduire sans danger : les couches d'acide carbonique, contenues dans l'intérieur de la grotte, ne s'élevant pas au-dessus d'un mètre et demi, les animaux sont asphyxiés, sans que l'homme se trouve atteint.

On reproduit artificiellement le phénomène qui se passe à la grotte de Pouzzole, en plongeant dans une éprouvette, remplie d'acide carbonique, un cylindre plein ou une éprouvette plus petite. On chasse ainsi de l'é-

prouvette un certain volume d'acide carbonique, que remplace un égal volume d'air lorsqu'on retire le cylindre. On obtient deux atmosphères différentes, qui ne se mêlent qu'au bout d'un certain temps, l'une formée d'air, l'autre d'acide carbonique ; une bougie brûle dans la première, et s'éteint dans la seconde.

L'acide carbonique peut occasionner des asphyxies dans des cas qui ne sont malheureusement pas assez connus : ainsi, une cuve, remplie de jus de raisin en fermentation, placée à l'entrée d'une cave, peut dégager un volume d'acide carbonique assez considérable pour asphyxier les personnes qui se trouveraient dans l'intérieur de la cave.

En pareil cas, si l'on avait à retirer d'un endroit souterrain une personne atteinte d'asphyxie, on devrait préalablement injecter de l'eau ammoniacale qui, en s'emparant rapidement de l'acide carbonique, en neutraliserait l'action sur l'économie. Les caves des environs de Paris, certains puits et autres excavations, se remplissent souvent d'acide carbonique, provenant des matières organiques en décomposition.

L'eau dissout environ son volume d'acide carbonique à la pression ordinaire ; mais cette solubilité augmente considérablement avec la pression : en comprimant un mélange d'eau et d'acide carbonique, on obtient facilement un liquide contenant 5 ou 6 fois son volume d'acide carbonique. Cette compression du mélange d'acide carbonique et d'eau a été appliquée à la préparation des eaux dites gazeuses, et, en particulier, de l'eau de Seltz artificielle.

Les eaux gazeuses se font par deux procédés différents : le premier est un système de fabrication continue, dans lequel une pompe aspirante et foulante vient puiser, dans des réservoirs séparés, l'eau et l'acide carbonique pour les refouler ensuite dans un appareil fermé.

Le second procédé est un système de fabrication intermittent, dans lequel l'acide carbonique est produit dans l'appareil même où doit se faire la saturation, et se dissout dans l'eau en raison de la pression qu'il exerce sur ce liquide.

Dans les deux cas, l'acide carbonique est produit par l'action de l'acide sulfurique sur la craie.

Comme le sulfate de chaux, qui résulte de la décomposition du carbonate calcaire par l'acide sulfurique, est insoluble dans l'eau, ce sel viendrait se déposer bientôt à la surface du carbonate de chaux, en le préservant de l'action de l'acide sulfurique : il est donc indispensable d'agiter de temps en temps le mélange.

L'acide carbonique produit, passe dans des appareils de lavage avant de se rendre dans le cylindre métallique où il doit se dissoudre.

L'acide sulfurique est l'acide qui convient le mieux à la fabrication des eaux gazeuses; car l'acide chlorhydrique, dont l'emploi a été essayé, contient toujours de l'acide sulfureux, qui, se volatilisant en partie au

moment de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de chaux, donnerait à l'eau une saveur désagréable.

Le mode de fabrication de l'eau gazeuse, par le procédé continu, présente un avantage réel dans les grandes fabriques, mais nécessite un matériel considérable et un travail non interrompu ; car lorsqu'on cesse de faire fonctionner l'appareil pendant quelques jours, les cuirs se dessèchent, prennent un mauvais goût, et l'aspiration devient difficile.

Le système de fabrication intermittent qui paraît présenter le plus d'avantages est celui que l'on doit à MM. Vernaux et Barruel, et qui a été perfectionné récemment par M. Savaresse (pl. 13, fig. 1).

Cet appareil est facile à manœuvrer, peu embarrassant, et paraît à l'abri de toute explosion.

Il se compose d'un vase générateur en cuivre dans lequel est introduit le mélange d'acide sulfurique étendu et de carbonate de chaux. L'acide carbonique passe successivement dans deux vases laveurs, puis arrive dans un cylindre saturateur métallique que l'on peut faire osciller pour accélérer la saturation.

Cinq minutes suffisent pour préparer un cylindre d'eau gazeuse à 10 atmosphères. Cet appareil peut fabriquer 1,000 bouteilles par jour. Il est muni d'un manomètre dans lequel le mercure a été remplacé par de l'eau et dont on doit la disposition ingénieuse à M. Savaresse.

L'eau chargée d'acide carbonique perd tout le gaz qu'elle contient quand on la chauffe ou qu'on l'expose à la température ordinaire dans le vide. Elle le perd également, mais avec lenteur, lorsqu'on l'abandonne à elle-même au contact de l'air.

La propriété que possède l'acide carbonique de précipiter l'eau de chaux sert souvent à constater la présence de cet acide dans l'eau ou dans des gaz. L'acide carbonique mis en contact avec un excès d'eau de chaux y forme un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans les acides chlorhydrique, azotique et acétique. Ce précipité étant soluble dans l'acide carbonique même, on doit employer pour le former un excès d'eau de chaux que l'on constate avec un papier rouge de tournesol qui doit être ramené au bleu : sans cette précaution l'acide carbonique pourrait échapper à l'observation, avec d'autant plus de facilité que sa proportion serait plus considérable.

Le carbonate de chaux, dissous dans l'eau à l'aide d'un excès d'acide carbonique, s'en sépare lorsque ce gaz se dégage sous l'influence de la chaleur, par le contact des corps divisés ou par la seule action de l'air. C'est ainsi que se produisent les dépôts calcaires dans les chaudières à vapeur et dans les tuyaux de conduite des eaux.

Préparation de l'acide carbonique gazeux.

On obtient l'acide carbonique gazeux :

1° En faisant brûler du charbon dans un excès d'air ;

2° En soumettant à la calcination le carbonate de chaux, qui perd son acide carbonique et donne de la chaux caustique ;

3° En décomposant par un acide le carbonate de chaux.

Ce dernier procédé est généralement employé dans les laboratoires.

On peut se servir d'acide sulfurique : $SO^3,HO + CaO,CO^2 = CaO,SO^3 + CO^2 + HO$.

Il faut étendre cet acide de 10 à 12 fois son volume d'eau et agiter sans cesse le mélange, parce que le sulfate de chaux, qui est peu soluble, recouvre le carbonate de chaux et l'empêche d'être attaqué par l'acide encore libre.

On remplace ordinairement l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, qui donne naissance à un chlorure de calcium soluble dans l'eau :

$$CaO,CO^2 + HCl = CaCl + CO^2 + HO.$$

L'acide carbonique gazeux peut être recueilli sur l'eau ou sur le mercure.

ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE.

L'acide carbonique a été liquéfié pour la première fois par M. Faraday, en décomposant, dans un tube de verre fermé aux deux bouts, un carbonate par l'acide sulfurique. Ce chimiste reconnut qu'à la température de 0°, l'acide carbonique se liquéfiait sous une pression d'environ 36 atmosphères.

Ce mode de liquéfaction avait le double inconvénient de présenter des dangers pour l'opérateur et de ne donner que de petites quantités d'acide carbonique liquide.

M. Thilorier proposa, il y a quelques années, un appareil qui permet de préparer à la fois plusieurs kilogrammes d'acide carbonique liquide (pl. 11, fig. 7).

Le principe de l'appareil de M. Thilorier est le même que celui de M. Faraday ; seulement le carbonate est décomposé dans un cylindre en fonte, et qui peut supporter une pression énorme. M. Thilorier produit l'acide carbonique liquide en décomposant par l'acide sulfurique monohydraté le bicarbonate de soude :

$$SO^3,HO + NaO,(CO^2)^2,HO = 2HO + 2CO^2 + NaO,SO^3.$$

L'appareil se compose d'un cylindre en fonte, garni de cercles de fer, dans lequel on introduit deux kilogrammes de bicarbonate de soude que l'on mélange à trois litres et demi d'eau. On verse ensuite l'acide sulfurique dans un tube en cuivre qui est maintenu dans une position verticale au milieu du bicarbonate alcalin.

Le cylindre générateur est fermé au moyen d'une forte vis appliquée sur une lame en plomb qui par sa malléabilité clôt toutes les issues.

Le cylindre étant suspendu à son centre, on lui imprime un mouvement oscillatoire qui déverse lentement l'acide sulfurique sur le bicarbonate; la réaction se détermine, et l'acide carbonique ne trouvant pas d'issue, produit une pression de près de 100 atmosphères qui détermine sa liquéfaction.

Ce moment de l'opération présenterait du danger si l'acide sulfurique était déversé trop rapidement sur le carbonate, une faible élévation de chaleur suffisant pour augmenter la pression de plusieurs atmosphères.

C'est en faisant osciller le cylindre générateur trop rapidement que M. Hervy, préparateur de chimie à l'école de Pharmacie, a déterminé la rupture de l'appareil dont les éclats l'ont atteint mortellement.

On a proposé de remplacer dans la confection des cylindres la fonte par le bronze, ou par le fer forgé, dont la résistance est beaucoup plus considérable.

Lorsque la liquéfaction est produite dans le cylindre, on opère la distillation de l'acide carbonique.

Le cylindre générateur est mis en communication avec un autre cylindre en fonte au moyen d'un tube en cuivre; dès qu'on ouvre le robinet de communication, l'acide carbonique distille et se condense dans le second réservoir qu'on a eu le soin de refroidir légèrement. Il suffit d'une différence de quelques degrés entre le générateur et le récipient pour que la distillation se fasse d'elle-même très rapidement.

On peut recommencer plusieurs fois l'opération que nous venons de décrire, et accumuler dans le cylindre condensateur jusqu'à 5 ou 6 litres d'acide carbonique liquide.

Les robinets ordinaires étant incapables de résister aux énormes pressions nécessitées par la liquéfaction de l'acide carbonique, M. Thilorier a employé de nouveaux robinets dans lesquels les ouvertures sont fermées par des balles de plomb, qui se trouvent pressées par de fortes tiges en fer formant un véritable lut métallique.

Propriétés de l'acide carbonique liquide.

L'acide carbonique liquide est incolore et très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles; il ne se mêle pas à l'eau, sa densité à 0° est 0,838.

M. Thilorier a déterminé la tension de l'acide carbonique liquide aux différentes températures :

A 0° sa tension est de	36	atmosphères.
A + 5°	— 40	—
A + 10°	— 44,5	—
A + 15°	— 50	—
A + 20°	— 56,5	—
A + 25°	— 64,5	—
A + 30°	— 73,5	—

L'acide carbonique présente, d'après M. Thilorier, le phénomène extraordinaire d'un liquide plus dilatable que les gaz.

On avait pensé à une certaine époque qu'il serait possible d'employer l'acide carbonique liquide pour produire avec une faible élévation de température une force motrice considérable; mais les essais qui ont été faits dans cette direction n'ont pas donné les résultats que l'on espérait.

L'acide carbonique, en passant subitement de l'état solide à l'état gazeux, produit un froid extraordinaire évalué environ à 100° au-dessous de zéro. En faisant arriver un jet d'acide carbonique liquide dans une bouteille ordinaire, ou dans une boîte métallique représentée (pl. 11, fig. 8), on voit le vase se remplir presque entièrement d'une matière floconneuse, blanche comme de la neige, qui est de l'acide carbonique solide produit sous l'influence du refroidissement considérable que ce gaz a subi en passant de l'état liquide à l'état gazeux.

Lorsque cette expérience est faite à la température de 8° à 10°, le tiers environ de l'acide liquide est congelé; à 30°, on en obtient, selon M. Thilorier, dix fois moins environ qu'à 0°.

Il est donc important, pour préparer l'acide carbonique solide, d'opérer autant que possible à une basse température.

ACIDE CABBONIQUE SOLIDE.

L'acide carbonique étant solidifié par le procédé que nous venons d'indiquer, se maintient longtemps à l'air libre, sans qu'il soit nécessaire de le soumettre à aucune pression.

L'acide carbonique solide se trouve à la température de 90° au-dessous de zéro, et pourtant ne produit pas sur les organes un effet frigorifique aussi considérable qu'on pourrait le penser, ce qui tient sans doute à sa porosité, et surtout à l'atmosphère gazeuse qui l'environne. On augmente l'intensité du froid en mêlant l'acide carbonique solide à l'éther. Ce mélange peut solidifier en quelques secondes quatre fois son poids de mercure. Le mercure solidifié a l'apparence du plomb: M. Thilorier a pu en faire des pièces de monnaie, des médailles, etc., et conserver ces objets pendant un temps assez long en les entourant d'un mélange d'éther et d'acide carbonique solide.

L'effet produit sur les organes par l'acide carbonique solide, et surtout par un mélange de cet acide et d'éther, est comparable à celui d'une brûlure. Les fluides de l'économie sont solidifiés, le sang se coagule et se durcit complétement: une vive inflammation ne tarde pas à se manifester dans l'organe soumis à l'influence de ce froid excessif.

Le mélange d'acide carbonique solide et d'éther peut être employé pour liquéfier le chlore, le protoxide d'azote, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, etc., etc. Le cyanogène peut sous cette influence se liquéfier, et même se solidifier.

M. Faraday a augmenté encore le froid que l'on peut produire avec un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, en plaçant ce mélange sous le récipient d'une machine pneumatique; si l'on y maintient constamment le vide, la température s'abaisse à un tel point que l'acide carbonique n'est pas plus volatil que l'eau à la température de 30°.

En plaçant dans un pareil bain des tubes en verre ou en cuivre, dans lesquels des gaz peuvent être comprimés jusqu'à 40 atmosphères au moyen de pompes foulantes, M. Faraday a obtenu des liquéfactions et des solidifications de gaz qui n'auraient pu se produire par d'autres méthodes.

Nous indiquerons ici les différentes liquéfactions ou solidifications de gaz que M. Faraday a opérées par cette méthode.

L'hydrogène bicarboné s'est condensé en un liquide incolore.

L'acide iodhydrique a donné d'abord un liquide, et ensuite un corps solide.

L'acide bromhydrique a produit aussi un liquide, et s'est ensuite solidifié.

Le fluorure de silicium s'est liquéfié sans se solidifier ensuite.

L'acide chlorhydrique s'est liquéfié sans se solidifier.

L'acide sulfureux s'est liquéfié et solidifié ensuite.

L'acide sulfhydrique s'est liquéfié et solidifié ensuite.

L'acide carbonique s'est liquéfié et solidifié ensuite en une masse blanche et transparente comme le cristal.

L'acide hypochlorique s'est solidifié en produisant une masse cristalline rouge orangé.

Le protoxide d'azote a été liquéfié d'abord, et ensuite solidifié. Le protoxide d'azote liquide produit en s'évaporant, d'après M. Faraday, un froid beaucoup plus grand que l'acide carbonique liquide.

En effet, lorsqu'on met dans du protoxide d'azote liquéfié un tube qui contient un mélange d'éther et d'acide carbonique solide, qui, en s'évaporant, peut, comme on le sait, solidifier le mercure, ce mélange fait à l'instant même bouillir le protoxide d'azote liquide, comme le ferait un vase rempli d'un liquide chaud.

Le cyanogène a été liquéfié et solidifié.

L'ammoniaque a été liquéfié et solidifié.

Le chlore a été liquéfié et solidifié.

L'hydrogène arséniqué a été liquéfié et solidifié.

L'alcool est devenu épais comme l'huile, mais ne s'est pas solidifié.

Le bi-oxide d'azote et l'oxide de carbone n'ont donné aucun signe de liquéfaction.

Composition de l'acide carbonique.

Le charbon pur, en brûlant dans l'air ou dans l'oxigène, donne son propre volume d'acide carbonique.

Si donc on retranche de la densité de l'acide carbonique 1,5290, la densité de l'oxigène 1,1057, le reste, 0,4233 représentera le poids du carbone uni à 1,1057 d'oxigène dans 1,5290 d'acide carbonique.

A l'aide de ces nombres, on peut, par une proportion, trouver la composition en centièmes de l'acide carbonique.

$$1{,}5290 : 0.4233 :: 100 : x$$
$$x = 27{,}68.$$

On a ainsi :

Carbone	= 27,68
Oxigène	= 73,32
	100,00

Toutefois ce mode de détermination ne présente pas le même degré d'exactitude que celui que MM. Dumas et Stas ont proposé il y a peu d'années.

Ces chimistes ont fixé d'une manière précise la composition de l'acide carbonique en brûlant du carbone parfaitement pur dans l'oxigène, et en pesant l'acide carbonique qui résultait de cette combustion.

Leurs expériences ont été faites :

1° Sur du graphite naturel;

2° Sur du graphite artificiel extrait d'une masse ferrugineuse, provenant d'un haut-fourneau;

3° Sur du diamant.

Le graphite, avant d'être brûlé, avait été préalablement purifié par la potasse, l'eau régale, le chlore sec, et laissait après la combustion des traces de cendres dont il a été tenu compte.

L'appareil de combustion de MM. Dumas et Stas se compose d'un tube de porcelaine contenant le carbone placé dans une nacelle de platine.

On fait arriver par une des extrémités du tube un courant d'oxigène parfaitement pur et sec; l'autre extrémité du tube de porcelaine contient de l'oxide de cuivre chauffé au rouge et destiné à décomposer l'oxide de carbone qui se forme toujours pendant la combustion du carbone, même en présence d'un excès considérable d'oxigène; et enfin l'acide carbonique est absorbé dans une série de tubes contenant de la potasse solide, de petits fragments de pierre ponce humectée de dissolution concentrée de potasse.

Pour dessécher les gaz, on les fait passer dans des tubes pleins de fragments de pierre ponce humectée d'acide sulfurique.

Quelque rapide que soit un courant d'oxigène dirigé sur du carbone pur (graphite ou diamant), placé dans un tube de porcelaine incandescent, l'acide carbonique, ainsi que nous l'avons déjà dit, ne se forme jamais sans être accompagné d'une proportion notable d'oxide de carbone. Si ce dernier gaz n'était pas converti ultérieurement en acide carbonique, il passerait à travers les tubes sans être absorbé. Il est donc

nécessaire de porter l'oxide de cuivre au rouge avant de commencer la combustion du carbone, et de le maintenir à cette température pendant toute la durée de l'expérience. L'oxide de carbone, en passant sur l'oxide de cuivre rouge, se change entièrement en acide carbonique ($CO + CuO = Cu + CO^2$).

Après avoir dirigé lentement sur le carbone un volume d'oxigène triple ou quadruple de celui qui est nécessaire à sa combustion, ce qu'on peut toujours reconnaître approximativement, on laisse tomber le feu, et l'on fait circuler dans l'apppareil un courant d'air pour chasser l'oxigène, dont les dissolutions sont saturées, et qui remplit tous les tubes. Cet air, en passant sur la potasse et l'acide sulfurique, s'y dépouille de son humidité et de son acide carbonique.

La pesée des tubes fait connaître directement la quantité d'acide carbonique fourni par un poids connu de charbon pur.

Il résulte des analyses faites par MM. Dumas et Stas, que dans l'acide carbonique l'oxigène s'unit au carbone très exactement dans le rapport de 8 à 3; donc l'acide carbonique contient :

Carbone. . .	= 27,27
Oxigène. . .	= 72,73
	100,0

L'acide carbonique est donc formé de deux équivalents d'oxigène = 200 et de un équivalent de carbone = 75. La formule CO^2 représente deux volumes de cet acide ou un équivalent.

Nous ne ferons que signaler ici trois composés oxigénés du carbone, les acides rhodizonique, croconique, mellitique, qui sont beaucoup moins importants que l'oxide de carbone et l'acide carbonique.

ACIDE RHODIZONIQUE. $C^7O^7,3HO$.

L'acide rhodizonique ne se produit pas directement en unissant le carbone à l'oxigène.

Lorsqu'on chauffe du potassium dans de l'oxide de carbone, ce gaz est absorbé par le métal et il se forme en même temps un dépôt de charbon.

En jetant dans l'eau la masse qui résulte de cette réaction, il se produit une effervescence assez vive due au dégagement d'un carbure d'hydrogène gazeux, et l'on voit la liqueur prendre alors une couleur rouge due à la présence du rhodizonate de potasse $C^7O^7,3KO$.

Dans la préparation du potassium par la méthode de Brunner, on obtient toujours une grande quantité d'une masse noirâtre, semblable à celle qui s'est produite par l'action directe de l'oxide de carbone sur le potassium, et qui, dans son contact avec l'eau, se change aussi en rhodizonate de potasse.

La composition du corps noir qui se forme dans la réaction de l'oxide de carbone sur le potassium n'est pas encore connue.

Propriétés.

L'acide rhodizonique est solide, incolore; cristallise en aiguilles fines; sa saveur est aigrelette et astringente; il rougit le tournesol, supporte une température de 100° sans s'altérer, et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Tous les rhodizonates sont colorés en rouge. Les rhodizonates en dissolution dans l'eau sont décomposés par l'ébullition en croconates et oxalates.

$$(KO)^3,C^7O^7 = KO,C^2O^3 + KO,C^5O^4 + KO,HO.$$

La présence d'un alcali en excès rend cette décomposition plus facile.

Préparation.

On obtient l'acide rhodizonique en décomposant le rhodizonate de potasse par un acide; le rhodizonate de potasse se prépare en traitant d'abord par de l'alcool le corps noir produit dans la préparation du potassium; l'alcool dissout l'excès de potasse qui s'y trouve; on expose alors le résidu, pendant quelque temps, à l'influence de l'air humide : il se forme à la surface une poudre rougeâtre, qui est du rhodizonate de potasse.

On aurait pu traiter immédiatement le corps noir par l'eau, mais alors une grande partie du rhodizonate se serait transformée en croconate et en oxalate de potasse.

Le rhodizonate de potasse étant une fois produit, on retire l'acide rhodizonique, en traitant ce sel par de l'alcool rendu acide par l'acide sulfurique; le sulfate de potasse se précipite, tandis que l'acide rhodizonique se dissout dans l'alcool. Cette dissolution donne par l'évaporation des cristaux d'acide rhodizonique.

ACIDE CROCONIQUE. C^5O^4,HO.

Propriétés.

L'acide croconique est solide, d'une couleur jaunâtre; il peut cristalliser en petits prismes brillants : il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, agit fortement sur la teinture de tournesol. Sa saveur acide et astringente rappelle la saveur des sels de fer. Il supporte une température de 100° sans se décomposer.

Tous les croconates sont colorés en jaune.

Préparation.

Les croconates se produisent, comme nous l'avons dit précédemment, dans la décomposition des rhodizonates par l'eau.

On isole l'acide croconique, en décomposant le croconate de potasse

au moyen de l'alcool acidulé par l'acide sulfurique qui dissout l'acide croconique, tandis que le sulfate de potasse se précipite.

On pourrait encore décomposer le croconate de potasse par l'acide hydrofluosilicique.

ACIDE MELLITIQUE. C^4O^3,HO.

L'acide mellitique existe dans un minéral fort rare, appelé *Mellite*, *pierre de miel*, Mellitate d'alumine, qui a pour formule $Al^3O^3,3C^4O^3,18HO$. Il a été découvert par Klaproth, et étudié ensuite avec soin par M. Wœhler.

Propriétés.

L'acide mellitique est solide, incolore; il cristallise en prismes déliés; sa saveur est franchement acide; il supporte une température de 300° sans se décomposer; il est fusible; soumis à la distillation sèche, une partie se décompose, et l'autre se sublime. Il est soluble dans l'eau et l'alcool. La dissolution alcoolique d'acide mellitique subit, au bout de peu de temps, des modifications mal connues, et une partie de l'acide mellitique est détruite. L'acide mellitique présente une certaine analogie avec l'acide oxalique. La décomposition par la chaleur du mellitate d'ammoniaque, comparable à celle de l'oxalate d'ammoniaque, tend à confirmer encore cette analogie.

L'acide mellitique se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant sans se décomposer. Il n'est pas altéré par l'acide azotique fumant, soit à froid, soit à l'ébullition.

Préparation.

On prépare l'acide mellitique en faisant bouillir le mellite dans une liqueur qui contient du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Il se forme un précipité d'alumine et du mellitate d'ammoniaque soluble.

Ce sel est purifié par plusieurs cristallisations; on le fait dissoudre dans l'eau, et l'on précipite sa dissolution par de l'acétate de plomb; on obtient ainsi du mellitate de plomb insoluble, que l'on décompose, par un courant d'acide sulfhydrique; il se forme de sulfure de plomb insoluble et de l'acide mellitique qui reste dans la liqueur. Cette dissolution, évaporée à consistance sirupeuse, donne, au bout d'un certain temps, des cristaux d'acide mellitique.

Pour compléter l'étude des combinaisons oxigénées du carbone, il nous resterait à parler de l'acide oxalique et de l'acide mésoxalique. Mais l'histoire de ces deux acides se rattache à celles des composés organiques : c'est donc seulement dans la chimie organique que nous traiterons de l'acide oxalique et de l'acide mésoxalique.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXIGÈNE.

L'arsenic, en se combinant avec l'oxigène, forme les composés suivants :

Oxide d'arsenic.	
Acide arsénieux.	AsO^3.
Acide arsénique.	AsO^5.

On voit que le phosphore et l'arsenic, qui, en s'unissant avec l'hydrogène, forment deux combinaisons gazeuses correspondantes PhH^3 et AsH^3, présentent la même analogie dans leurs combinaisons avec l'oxigène ; puisque les acides arsénieux et asénique AsO^3 — AsO^5 correspondent par leur composition aux acides phosphoreux et phosphorique PhO^3 — PhO^5.

OXIDE D'ARSENIC.

L'existence de ce corps est encore douteuse ; on donne le nom d'oxide d'arsenic à la substance grise qui recouvre l'arsenic exposé à l'air, et qui pour quelques chimistes est un mélange d'acide arsénieux et d'arsenic divisé.

L'oxide d'arsenic, chauffé à une température élevée, se transforme en acide arsénieux et en arsenic.

ACIDE ARSÉNIEUX. AsO^3.

Propriétés.

L'acide arsénieux est solide, blanc ; sa saveur est âcre et nauséabonde, et excite la salive ; introduit à petites doses dans l'estomac, il y produit des taches gangréneuses, et donne la mort après de vives souffrances.

Les contre-poisons de l'acide arsénieux sont l'hydrate de peroxide de fer et la magnésie. Ces deux oxides saturent l'acide arsénieux et forment avec lui des composés insolubles qui n'ont plus d'action sur l'économie animale.

L'acide arsénieux est volatil au-dessous du rouge, ses vapeurs sont inodores ; on s'en assure facilement en volatilisant l'acide arsénienx sur une brique chauffée au rouge. L'acide arsénieux, projeté sur des charbons ardents, développe une odeur alliacée qui est celle des vapeurs d'arsenic métallique. Dans cette circonstance l'acide arsénieux est réduit par le charbon.

Si dans la distillation de l'acide arsénieux les parois du vase de condensation se trouvent portées à une température élevée, les vapeurs d'acide arsénieux forment en se condensant une couche vitreuse et transparente. Mais si la distillation se fait dans un récipient où l'air circule, l'acide se condense en cristaux octaédriques isolés.

L'acide arsénieux se liquéfie lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé, et produit un liquide incolore et transparent. Sous la pression ordinaire la chaleur le volatilise sans le fondre.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout en plus grande quantité dans l'eau bouillante : un litre d'eau saturée d'acide arsénieux à la température de 100° contient 110 grammes de cet acide.

L'acide arsénieux peut se dissoudre dans l'ammoniaque sans former de sel ammoniacal, et se dépose de cette dissolution sous la forme de cristaux octaédriques réguliers.

L'acide chlorhydrique dissout l'acide arsénieux avec beaucoup plus de facilité que l'eau pure; si l'acide chlorhydrique est concentré et bouillant, il produit avec l'acide arsénieux du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ qui se volatilise.

L'acide azotique et l'eau régale transforment l'acide arsénieux en acide arsénique.

Les corps avides d'oxigène, tels que l'hydrogène, le charbon, réduisent facilement l'acide arsénieux.

L'acide arsénieux est un corps dimorphe ; M. Wœhler a trouvé en effet dans les produits du grillage des minerais de nickel et de cobalt, des cristaux d'acide arsénieux sous la forme de prismes minces transparents, flexibles, ayant les axes parallèles aux deux faces prédominantes.

On n'a pu jusqu'à présent reproduire cette cristallisation prismatique de l'acide arsénieux. Du reste ces cristaux se transforment par la sublimation en octaèdres réguliers.

L'acide arsénieux peut se présenter sous deux états isomériques ; ce fait important a été établi par M. Guibourt.

Au moment où l'acide arsénieux a été volatilisé, il se présente en plaques blanches qui ont souvent la transparence du cristal ; si l'on conserve pendant quelque temps l'acide arsénieux vitreux, même à l'abri de l'air et de l'humidité, on le voit perdre peu à peu sa transparence et se transformer en un corps complétement opaque.

L'acide arsénieux, examiné à l'état vitreux et opaque, a présenté dans les deux cas des propriétés différentes.

D'après M. Guibourt la densité de l'acide arsénieux vitreux et de 3,7385, tandis que celle de l'acide arsénieux opaque est de 3,699.

M. Bussy a trouvé récemment qu'à une température de 12° l'acide arsénieux vitreux est environ trois fois plus soluble que l'acide opaque, et que l'acide vitreux perd une partie de sa solubilité par la pulvérisation.

Les deux modifications de l'acide arsénieux rougissent la teinture de tournesol ; mais l'acide opaque agit sur le tournesol avec plus de lenteur que l'acide vitreux.

La chaleur tend à transformer l'acide opaque en acide vitreux, et le froid fait revenir l'acide vitreux à l'état d'acide opaque. Cette tendance

se manifeste encore en présence de l'eau ; ainsi l'acide opaque se change en acide vitreux par une ébullition prolongée, et l'acide vitreux se transforme en acide opaque dans des liqueurs refroidies. On comprend donc que les deux modifications d'acide arsénieux opaque ou transparent doivent se trouver souvent mêlées dans les mêmes dissolutions.

M. H. Rose a fait l'observation curieuse que l'acide arsénieux vitreux, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, cristallise par le refroidissement sous la forme d'octaèdres réguliers, et que chaque cristal en se déposant est accompagné d'une émission de lumière. Si l'on agite le flacon où se fait la cristallisation, le nombre des cristaux augmente, ainsi que l'intensité de la lumière produite. Lorsque la dissolution se refroidit lentement, les jets lumineux peuvent continuer pendant 48 heures.

L'acide arsénieux opaque, dissous dans l'acide chlorhydrique, n'émet aucune lumière en cristallisant ; il en est de même des cristaux provenant du refroidissement d'une dissolution chlorhydrique d'acide vitreux.

Les observations de M. H. Rose démontrent donc que l'acide arsénieux vitreux se dissout dans l'acide chlorhydrique à l'état vitreux, et ne passe à l'état d'acide opaque qu'au moment même de la cristallisation, et ce changement d'état est annoncé par un dégagement de lumière, comme cela se présente souvent dans les modifications isomériques des différents corps.

Composition.

M. Thenard a déterminé la composition de l'acide arsénieux en brûlant un poids connu d'arsenic dans un excès d'oxigène, et mesurant l'absorption.

On peut encore décomposer l'acide arsénieux par le charbon et l'hydrogène, et peser la quantité d'arsenic réduit ; on trouve ainsi que l'acide arsénieux contient :

Oxigène	24,24
Arsenic	75,76
Acide arsénieux	100,00.

Et en équivalents :

As	= 937,50
O^3	= 300
AsO^3	= 1237,50

L'acide arsénieux est formé de 1 volume de vapeur d'arsenic et de 3 volumes d'oxigène condensés en 1 volume.

En effet, si l'on ajoute à la densité de la vapeur d'arsenic le triple de la densité de l'oxigène, la somme représente très sensiblement la densité de la vapeur d'acide arsénieux, telle qu'elle a été déterminée directement par M. Mitscherlich.

Densité de l'arsenic	= 10,650
3 fois la densité de l'oxigène = 1,1057 × 3 =	3,317
Densité théorique de l'acide arsénieux. . . .	= 13,967

Densité trouvée expérimentalement par M. Mitscherlich = 13,850.

Préparation.

On obtient en grand l'acide arsénieux comme produit accessoire dans le grillage des minerais d'étain et de cobalt, et comme produit principal par le grillage du fer arsenical.

Cette opération s'exécute dans des fours à réverbère qui communiquent à des chambres où l'acide arsénieux vient se condenser.

Pour purifier l'acide arsénieux on le distille de nouveau dans des vases en fonte. Dans les laboratoires, cette distillation se fait dans des cornues de grès ou de verre.

Usages.

L'acide arsénieux est employé principalement dans les fabriques de toiles peintes et dans les verreries; il sert à transformer le protoxide de fer en sesqui-oxide de fer, qui donne des verres moins colorés que le protoxide.

On l'emploie aussi dans le chaulage du blé; cette opération a surtout pour but de préserver le blé de la piqûre des insectes.

ACIDE ARSENIQUE. AsO^5.

Cet acide est blanc, solide, très soluble dans l'eau et même déliquescent; il est plus vénéneux encore que l'acide arsénieux; sa réaction est très acide. Sa dissolution évaporée à consistance sirupeuse donne, d'après M. Mitscherlich, au bout d'un certain temps, des cristaux volumineux. Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il se décompose en acide arsénieux et en oxigène.

Le charbon et l'hydrogène le réduisent à une température peu élevée.

L'acide sulfureux décompose l'acide arsénique, et le transforme en acide arsénieux. L'acide sulfhydrique précipite au bout de quelque temps sa dissolution en jaune.

L'acide arsenique, après avoir été saturé par un alcali, est précipité en rouge brique par l'azotate d'argent.

Composition.

L'acide arsenique est formé :

Arsenic.	937,5
Oxigène.	500
Acide arsénique .	1437,5

Préparation.

On prépare l'acide arsénique en faisant chauffer l'arsenic ou l'acide arsénieux avec l'acide azotique mêlé à une faible proportion d'acide chlorhydrique.

On opère en général sur huit parties d'acide arsénieux, deux parties d'acide chlorhydrique, et vingt-quatre parties d'acide azotique ; on évapore la liqueur dans la cornue jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on dessèche le résidu afin de chasser l'excès d'acide azotique.

RECHERCHE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX

DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement est une des questions les plus graves de la médecine légale ; le chiffre des empoisonnements commis par l'arsenic est à lui seul plus élevé que celui de tous les autres réunis ensemble. Les renseignements que nous donnons ici pourront indiquer la marche à suivre dans les expertises chimiques relatives à ces sortes d'empoisonnement.

On retrouve l'acide arsénieux soit à l'état de liberté dans les substances mêmes dont le mélange a produit l'empoisonnement, soit dans les matières vomies, dans les selles, dans les replis de l'estomac ou dans le canal intestinal.

Souvent il faut chercher l'acide arsénieux dans les divers organes de l'économie animale où il a été porté par l'absorption ; ce dernier cas se présente quand la mort a suivi l'empoisonnement, et que le cadavre inhumé a séjourné dans la terre.

Lorsque l'acide arsénieux est mêlé à des matières solides ou liquides, on peut en général l'en séparer par des moyens mécaniques, par des lavages ou l'emploi de réactifs très simples.

Le corps que l'on extrait ainsi est considéré comme de l'acide arsénieux, lorsqu'il présente les propriétés suivantes :

1° Mêlé avec du charbon dans un petit tube étroit (pl. 13, fig. 3), et chauffé à la lampe à l'alcool, il produit aussitôt de l'arsenic qui se sublime en un anneau miroitant d'un aspect métallique.

2° Le sublimé arsenical répand sur les charbons ardents une odeur alliacée tellement caractéristique, qu'elle permet de reconnaître les plus faibles quantités d'arsenic.

3° L'anneau sublimé se dissout sans coloration dans l'acide azotique mêlé d'une trace d'acide chlorhydrique ; et en évaporant la liqueur, on reconnaît que le produit de l'évaporation est solide, blanc, déliquescent.

et que sa dissolution forme avec l'azotate d'argent légèrement ammoniacal, un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent.

4° L'acide sulfhydrique forme, au bout de quelque temps, dans la dissolution précédente, un précipité jaune, floconneux de persulfure d'arsenic ($As S^5$), soluble sans coloration dans l'ammoniaque.

Les acides, et particulièrement l'acide chlorhydrique en excès, séparent de cette dissolution ammoniacale le sulfure d'arsenic sous la forme d'un précipité jaune.

5° On peut décomposer ce sulfure, et en retirer l'arsenic métallique, soit en le mêlant à de la soude, et le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, soit comme l'a conseillé M. Berzélius, en le calcinant avec un peu de chaux vive dans un petit tube fermé par un bout. La chaux s'empare du soufre, et l'arsenic se volatilise de nouveau sous la forme d'un anneau métallique.

6° L'anneau arsenical, chauffé dans un tube légèrement incliné, se déplace par la chaleur, et l'air le transforme en une poudre blanche cristalline, dans laquelle on distingue à la loupe de petits tétraèdres d'acide arsénieux. Cette poudre, dissoute dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure d'arsenic ($As S^3$) dont on peut encore retirer l'arsenic métallique par les méthodes que nous venons d'indiquer.

7° Le sulfate de cuivre légèrement ammoniacal forme dans la dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux un précipité vert (vert de Schèele).

Lorsque le composé d'arsenic est combiné à des matières organiques et qu'il a été absorbé par les organes, il est indispensable, pour isoler le poison, de détruire complétement ces matières, parce qu'elles masqueraient les réactions propres à faire reconnaître l'arsenic; elles pourraient même, dans quelques cas, présenter des caractères qu'on serait exposé à confondre avec ceux de l'arsenic.

On a proposé différentes méthodes pour décomposer les matières organiques auxquelles peuvent se trouver mêlées des substances toxiques, et en particulier l'arsenic.

En 1817, Rapp avait proposé de faire dessécher les matières animales, et de les projeter par fragments dans un creuset ou dans un matras chauffé au rouge, contenant de l'azotate de potasse en fusion.

MM. Orfila et Devergie ont adopté ce procédé en le modifiant.

M. Orfila mélange les matières desséchées avec l'azotate de potasse avant de les projeter dans un creuset chauffé jusqu'au rouge.

M. Thenard et M. Orfila proposèrent de détruire les matières organiques par l'acide azotique. M. Thenard ajouta même à l'action de l'acide azotique celle de l'azotate de potasse.

Plus récemment, MM. Flandin et Danger ont fait connaître un procédé qu'ils ont appliqué à la recherche de tous les métaux toxiques. Ce pro-

cédé consiste à faire chauffer les matières organiques avec le quart environ de leur poids d'acide sulfurique pur et concentré. On les réduit ainsi en un charbon noir, sec et friable, qu'on traite, après l'avoir pulvérisé, par l'acide azotique mêlé d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique, afin de transformer l'arsenic, à quelque état qu'il se trouve dans le charbon, en acide arsenique. On évapore le mélange à sec, et l'on reprend le résidu par l'eau.

M. Reinch a proposé, pour séparer l'arsenic des matières animales, de traiter ces matières par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, et d'immerger ensuite dans le liquide des lames de cuivre parfaitement décapées. L'arsenic, s'il en existe dans la liqueur, se dépose sur les lames de cuivre, et les recouvre d'une couche grisâtre de couleur métallique.

M. Jacquelain a cherché à régulariser l'emploi du chlore pour la destruction des matières organiques.

Parmi les divers procédés que nous venons d'indiquer, nous croyons que la préférence doit être donnée à celui de MM. Flandin et Danger, en raison de sa simplicité. Ce procédé s'applique à tous les cas où l'on se propose de détruire des matières organiques.

Après avoir brûlé ou carbonisé les matières organiques, il faut soumettre la dissolution qui contient l'acide arsenique aux réactions les plus propres à caractériser la matière toxique. On pourrait arriver à ce résultat en agissant directement avec les réactifs sur la dissolution arsenicale; mais il est préférable de la soumettre à l'appareil imaginé par Marsh, chimiste anglais.

Appareil de Marsh.

Le principe de l'appareil de Marsh qui sert à faire reconnaître dans une liqueur les plus faibles quantités d'un composé arsenical (jusqu'aux millionièmes), repose sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de réduire l'acide arsénieux ou l'acide arsenique, et de transformer ces acides en eau et en hydrogène arsénié.

Lorsqu'on enflamme ce gaz à l'issue d'un tube effilé, et qu'on interpose dans la flamme un corps froid, tel qu'une capsule de porcelaine, l'hydrogène seul brûle, et l'arsenic réduit se dépose sur la porcelaine sous forme de taches brunes, d'un aspect métallique.

En chauffant au rouge, sur une certaine étendue, le tube à travers lequel passe le gaz, on réduit de même l'arsenic, qui se dépose sous forme d'anneau à peu de distance du point chauffé.

Lorsqu'on brûle le gaz au contact de l'air dans un appareil qui permet de recueillir les produits de la combustion, on obtient, d'une part, de l'acide arsénieux solide et sec, et de l'autre de l'acide arsénieux dissous dans l'eau provenant de la combustion de l'hydrogène arsénié.

Les diverses modifications qu'on a fait subir à l'appareil primitif de

Marsh, ont eu pour objet de recueillir l'arsenic sous forme d'anneau ou à l'état d'acide arsénieux, solide ou dissous.

Nous décrirons d'abord l'appareil dans lequel on recueille l'arsenic sous la forme d'anneau, en suivant les indications données par une commission de l'Académie des sciences, composée de MM. Thenard, Dumas, Boussingault, et Regnault, rapporteur (pl. 13, fig. 2).

Cet appareil se compose d'un flacon à col droit A qui porte un bouchon percé de deux trous; dans le premier s'engage un tube droit B de un centimètre de diamètre, et dans l'autre se trouve un tube courbé à angle droit qui communique avec un tube plus large D contenant de l'amiante ou du coton. A l'extrémité de ce dernier tube, se trouve un tube en verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre intérieur, ce tube est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ un décimètre.

Le flacon A doit être assez grand pour contenir toute la liqueur à essayer, et laisser encore un vide du cinquième environ de la capacité totale. Le tube D qui contient l'amiante est destiné à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné par le dégagement d'hydrogène, et réduit ensuite dans le tube E en formant des taches métalliques semblables à celles de l'arsenic.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on introduit dans le flacon quelques lames de zinc, on recouvre le métal d'eau, et on verse dans le flacon une petite quantité d'acide sulfurique pur. Quand l'air contenu dans l'appareil est chassé par l'hydrogène, on peut chauffer au rouge la partie du tube E qui a été recouverte de clinquant.

Cette opération préliminaire qu'il faut prolonger pendant au moins une demi-heure, et qui a pour but de démontrer la pureté du zinc et de l'acide sulfurique employés, ne doit laisser aucune tache dans le tube, si les réactifs sont purs. Alors on introduit dans le flacon le liquide suspect, en ayant soin de le verser assez lentement pour ne pas entraîner d'air qui formerait avec l'hydrogène un mélange détonant.

Lorsque le liquide est arsenical, on voit presque immédiatement se déposer de l'arsenic dans le tube E.

On a eu le soin de placer en F un petit écran métallique, pour empêcher le tube de s'échauffer à une distance trop grande de la partie entourée de charbon.

Lorsque l'on a obtenu, au moyen de l'appareil de Marsh, un anneau métallique, il faut soumettre cet anneau à une série d'épreuves, afin de constater qu'il possède bien les caractères de l'arsenic.

On doit s'assurer d'abord comme nous l'avons déjà dit, que cet anneau est volatil, qu'il se déplace facilement par une faible chaleur, et que, chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts, il blanchit en se transformant en acide arsénieux qui lui-même est volatil.

On doit en outre traiter cet acide arsénieux par l'acide azotique pour le transformer en acide arsenique, et former au moyen de l'azotate d'argent un précipité rouge brique d'arséniate d'argent, dont la couleur est caractéristique.

L'arséniate d'argent peut lui-même régénérer de l'arsenic métallique lorsqu'on le chauffe dans un tube de verre avec du flux noir. L'arsenic jeté sur les charbons répand une odeur alliacée.

L'appareil de Marsh, disposé comme nous l'avons indiqué, donne des résultats d'une grande netteté, qui suffisent pour constater la présence de l'arsenic.

Cependant quelques chimistes, et principalement M. Orfila, jugent utile de produire des taches arsenicales indépendamment de l'anneau. Ces taches peuvent être formées sans que l'on démonte l'appareil. Il suffit de retirer le feu qui entoure le tube à calcination, d'attendre qu'il soit refroidi, et d'enflammer ensuite le gaz à l'extrémité effilée du tube. En plaçant dans le jet enflammé une assiette ou une soucoupe de porcelaine, on refroidit la flamme, l'hydrogène seul brûle, tandis que l'arsenic se dépose sur la porcelaine et y forme des taches miroitantes dont on augmente à volonté le nombre et l'étendue.

On remarquera que des corps autres que l'arsenic, et en particulier l'antimoine, peuvent se combiner à l'hydrogène et se réduire dans les mêmes conditions que l'hydrogène arsénié ; il est donc essentiel d'examiner avec soin l'anneau et d'observer si les taches supposées arsenicales ne seraient pas des taches antimoniales.

L'antimoine sous la forme d'anneau ou de tache ne se déplace pas par la chaleur aussi facilement que l'arsenic.

L'antimoine chauffé au contact de l'air se transforme en une matière blanche presque insoluble qui est beaucoup moins volatile que l'acide arsénieux.

L'anneau antimonial traité par l'acide azotique donne l'antimoniate d'antimoine (acide antimonieux), qui est insoluble dans l'eau, et ne produit pas de coloration avec l'azotate d'argent.

Enfin les hypochlorites alcalins très étendus d'eau font disparaître les taches arsenicales, et n'agissent que très lentement sur les taches d'antimoine.

Nous décrirons maintenant un appareil dans lequel l'hydrogène arsénié est brûlé complétement, et l'arsenic passant alors à l'état d'acide arsénieux est condensé, et peut être reconnu facilement au moyen des réactifs.

Cet appareil est dû à MM. Flandin et Danger (pl. 18, fig. 4) ; il se compose :

1° D'un flacon A dans lequel s'opère le dégagement du gaz hydrogène. Le tube de dégagement B est en verre dur, effilé en pointe et

ouvert à ses deux extrémités. Il est percé latéralement, pour prévenir l'entraînement de gouttelettes liquides jusque dans la flamme. Le tube de sûreté S effilé inférieurement est évasé à son extrémité supérieure pour recevoir un petit entonnoir, et percé au point V d'une ouverture propre à empêcher l'entraînement mécanique de l'air lorsqu'on y verse les liquides.

2° D'un condensateur cylindrique C de $0^m,03$ de diamètre sur $0^m,25$ de longueur, qui porte vers son extrémité inférieure en T une tubulure légèrement oblique, et se termine en O par un cône dont la pointe reste ouverte;

3° D'un tube à combustion D de $0^m,01$ de diamètre, recourbé à son milieu en angle droit, et pouvant s'adapter à la tubulure du condensateur à l'aide d'un bouchon;

4° D'un réfrigérant E dont l'extrémité inférieure s'engage dans la partie conique du condensateur, et en ferme l'ouverture O. Une capsule F est placée au-dessous de cette ouverture pour recevoir l'eau de combustion.

Si le liquide d'essai contient de l'arsenic, une portion de cet élément toxique se déposera à l'état d'acide arsénieux solide dans le tube à combustion D; l'autre entraînée par la vapeur d'eau passera à l'état liquide dans le condensateur, et de là par l'ouverture O dans la capsule F.

On opérera les réactions propres à faire reconnaître l'acide arsénieux, d'une part dans le liquide de combustion, de l'autre sur le dépôt solide recueilli dans le tube D.

M. Lassaigne a proposé, au lieu d'enflammer le gaz qui se dégage de l'appareil de Marsh, de faire passer ce gaz dans une dissolution neutre d'azotate d'argent: l'hydrogène arsénié réduit alors l'azotate d'argent, précipite l'argent métallique, donne naissance à de l'acide arsenique facile à reconnaître d'après les caractères que nous avons indiqués.

M. Jacquelain a proposé de faire passer l'hydrogène arsénié qui se forme dans l'appareil de Marsh dans une dissolution de chlorure d'or. L'or est réduit à l'état métallique et l'hydrogène arsénié est transformé en acide arsénieux ou en acide arsenique.

Le procédé de M. Jacquelain pourrait servir surtout à constater de petites quantités d'hydrogène arsénié qui échappent toujours à la décomposition dans l'appareil de Marsh; il suffirait en effet d'adapter à l'extrémité du tube où l'arsenic se dépose une appareil à boules de Liebig contenant du chlorure d'or.

Il est important de noter que si l'on employait dans les recherches chimico-légales les sels d'argent ou d'or pour reconnaître l'hydrogène arsénié, il faudrait se garder de conclure à la présence de l'arsenic après avoir constaté seulement la réduction du sel d'or ou d'argent, attendu

que plusieurs gaz, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré et même l'hydrogène, peuvent réduire ces sels comme l'hydrogène arsénié.

On évitera, du reste, toute erreur en constatant dans la liqueur la présence de l'acide arsenique après la réduction des métaux.

Nous terminerons ce qui a rapport à la recherche de l'acide arsénieux par le résumé des expériences qu'un expert doit exécuter, et les précautions qu'il doit prendre pour caractériser l'arsenic dans les recherches de médecine légale :

1° Il doit s'assurer d'abord de la pureté des réactifs qu'il emploie pour reconnaître la présence d'un composé arsenical ; les essayer à plusieurs reprises dans les appareils mêmes qui servent à l'analyse, et employer dans cet essai préliminaire une quantité de réactif double ou triple de celle qui est nécessaire pour caractériser l'arsenic.

2° L'arsenic doit être recherché d'abord dans les matières des vomissements et des selles, et ensuite dans les urines, dans l'estomac, dans le tube intestinal, et particulièrement dans le foie. C'est surtout dans cet organe qu'on retrouve l'acide arsénieux, ainsi que l'ont prouvé les importantes recherches de M. Orfila et celles de MM. Flandin et Danger.

3° L'expert devra apporter un grand soin à la combustion ou à la carbonisation des matières organiques, qui, par leur présence, s'opposent toujours à la netteté des réactions propres à déceler l'arsenic.

4° L'anneau métallique, les taches arsenicales, l'acide arsénieux, liquide ou solide, doivent être soumis à toutes les réactions propres à caractériser l'arsenic, et que nous avons indiquées précédemment ; *l'expert ne doit en oublier aucune.*

Il doit craindre surtout de prendre pour une tache d'arsenic, une tache qui serait produite par l'antimoine.

Ce que nous avons dit pour l'antimoine s'applique aussi au zinc, aux composés sulfurés ou à un produit organique incomplétement brûlé, dont les taches pourraient être confondues avec celles de l'arsenic, et induire l'expert en erreur.

ACIDE BORIQUE. BO^6.

L'acide borique existe dans la nature, tantôt combiné à la soude (borax) ou à la magnésie (boracite).

Propriétés.

Ce corps se présente en cristaux lamelleux, incolores, inodores, d'une saveur faible : il colore en rouge vineux la teinture bleue de tournesol. 100 parties d'eau à + 20° dissolvent 4 parties d'acide borique et 34 parties à + 100°.

La dissolution d'acide borique dans l'alcool brûle avec une flamme verte qui sert souvent à caractériser cet acide.

L'eau qui tient en dissolution ou en suspension de l'acide borique, et que l'on soumet à une distillation rapide dans une cornue de verre, entraîne une certaine quantité d'acide borique qui se condense dans le dôme de la cornue ou dans le récipient sous forme de paillettes incolores et micacées.

Lorsqu'on chauffe de l'acide borique cristallisé à une température d'un rouge sombre, une partie de l'acide borique se trouve entraînée, et cependant il est à remarquer que l'acide borique anhydre ne se volatilise qu'à une température très élevée.

L'acide borique est un acide très faible, et peut être éliminé à la température ordinaire de ses combinaisons salines par la plupart des autres acides. Toutefois, en raison sans doute de sa fixité, il décompose à une température élevée des sels qui contiennent des acides plus énergiques; mais moins fixes que lui. Si, par exemple, on calcine l'acide borique avec du sulfate de soude, il se produit du borate de soude et de l'acide sulfurique qui se dégage et se décompose en acide sulfureux et en oxigène.

L'acide borique dissout par fusion les oxides métalliques, avec lesquels il forme des masses vitreuses différemment colorées, et qui servent à caractériser ces oxides.

M. Ebelmen vient de trouver un nouveau mode de cristallisation fort ingénieux, qui est fondé sur la propriété que possède l'acide borique de dissoudre par voie sèche tous les oxides métalliques, et sur la grande volatilité de cet acide à une haute température. En dissolvant dans l'acide borique fondu de l'alumine et de la magnésie dans les proportions qui constituent le spinelle, et exposant ce borate à la haute température d'un four à porcelaine, l'acide borique se volatilise peu à peu, et il se forme un aluminate de magnésie cristallisé en octaèdres réguliers (MgO, Al^2O^3), identique par toutes ses propriétés physiques et chimiques avec le *spinelle*.

M. Ébelmen a obtenu par la même méthode des cristaux d'aluminate de manganèse (MnO, Al^2O^3), d'aluminates de cobalt et de glucine. Ce dernier composé ($Gl^2O^3, 3Al^2O^3$) est identique avec la *cymophane cristallisée naturelle*.

Plusieurs silicates, infusibles à la température de nos fourneaux, ont aussi été obtenus en cristaux, et il est probable qu'un grand nombre de substances minérales cristallisées pourront désormais être reproduites artificiellement par la méthode de M. Ebelmen.

L'hydrogène et le charbon sont sans action sur l'acide borique; toutefois, lorsqu'on fait passer à une haute température un courant de chlore sec sur un mélange intime de charbon et d'acide borique, le charbon s'empare de l'oxigène de cet acide, et le chlore forme avec le bore du chlorure de bore liquide, très volatil, qu'on peut recueillir dans des réfrigérants entourés de glace et de sel marin.

Le charbon agit de la même manière sur l'alumine, et peut, en présence du chlore, former du chlorure d'aluminium anhydre.

L'affinité du charbon pour l'oxigène, jointe à celle du chlore pour le bore ou pour l'aluminium, détermine donc une décomposition que le chlore ou le charbon seuls ne pourraient pas produire.

L'acide borique, chauffé avec le potassium, cède son oxigène à ce métal, et se décompose en bore et en oxigène qui s'unit au potassium; il se forme de la potasse qui se combine à de l'acide borique non décomposé pour produire du borate de potasse.

Nous rappellerons que c'est au moyen de cette réaction que MM. Gay-Lussac et Thenard ont isolé le bore.

L'acide borique cristallisé contient 43,6 p. °/. d'eau : il a pour formule BO^6,6 HO. A 160°, il se change, selon MM. Ebelmen et Bouquet, en un corps vitreux, homogène, qui retient la sixième partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé. Il reste un hydrate BO^6,HO qui correspond par sa composition au borax anhydre NaO, BO^6.

Chauffé à une température plus élevée, l'acide borique se transforme en acide anhydre; le dégagement du dernier équivalent d'eau entraîne une certaine quantité d'acide borique.

L'acide déshydraté ne perd plus de son poids par une fusion prolongée au rouge : on peut le couler alors en un verre transparent qui s'étire en fils très déliés.

Les plaques d'acide borique fondu qu'on laisse refroidir éclatent, se fendillent, et chaque fissure devient lumineuse dans l'obscurité.

Cet acide, d'une transparence parfaite au moment de sa fusion, devient opaque au bout d'un certain temps.

Composition.

L'acide borique est formé de :

Bore.	31,22
Oxigène. . . .	68,78
	100,00

On représente généralement l'acide borique par la formule BO^6, d'où l'on déduit pour l'équivalent du bore le nombre 272. L'équivalent de l'acide borique devient alors :

B	= 272
O^6	= 600
BO^6	= 872

Cette quantité d'acide borique se combine avec un équivalent de soude pour former le borax (NaO, BO^6).

État naturel. — Préparation.

L'acide borique existe en Toscane dans de petits lacs qui portent le nom de *Lagoni*. Sous les lagoni viennent déboucher de petits cratères appelés *Saffioni* qui dégagent continuellement de la vapeur d'eau entraînant de l'acide borique. Cet acide borique vient se dissoudre dans l'eau des lagoni ; lorsque les liqueurs sont arrivées à une concentration convenable, il suffit de les laisser refroidir pour obtenir de l'acide borique cristallisé.

On évapore les dissolutions d'acide borique en profitant de la chaleur résultant de la condensation de la vapeur des saffioni ; cette vapeur est conduite par des galeries en pierres, sous les chaudières d'évaporation.

L'acide borique cristallisé et encore humide est placé d'abord dans des paniers en osier où il s'égoutte, et porté ensuite dans des séchoirs en briques, chauffés encore par la vapeur des saffioni.

La quantité d'acide borique qui se fabrique chaque année en Toscane s'élève à 830,000 kilogrammes environ.

L'acide borique de Toscane n'est pas pur. Nous citerons ici les résultats des analyses d'acide borique brut que l'on doit à M. Payen :

Acide borique pur et cristallisé.	74	à	84
Sulfate de magnésie, d'ammoniaque, de chaux	14	à	8
Chlorure de fer, alun.			
Argile, sable, soufre.	2,5	à	1,25
Eau hygroscopique dégagée à 35°.	7	à	5,75
Matière organique azotée.	2,5	à	1,00
Chlorhydrate d'ammoniaque			
Acide chlorhydrique.			
Acide sulfhydrique.			
	100	.....	100

L'acide borique de Toscane contient donc de 16 à 26 pour 100 de substances étrangères.

On peut purifier cet acide par calcination et cristallisation, ou en le combinant à une base et en décomposant le borate ainsi formé par un acide.

On extrait encore l'acide borique, du borate de soude ; ce sel est décomposé par un léger excès d'acide sulfurique, et l'acide borique est ensuite purifié par cristallisation. L'acide borique retiré du borate de soude par l'acide sulfurique retient ordinairement une petite quantité de ce dernier acide ; pour le purifier, on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne forment plus de précipité dans un sel de barite mêlé à de l'acide azotique faible.

Usages.

L'acide borique est employé en médecine sous le nom de sel sédatif de Homberg ; il sert à préparer le borax (borate de soude). Il entre dans la composition de certains verres, du strass et dans l'émail des poteries communes.

ACIDE SILICIQUE OU SILICE. SiO^3.

État naturel.

La silice est un des corps les plus répandus dans la nature.

Elle fait partie de toutes les roches primitives, des argiles, des terrains des diverses formations, de la gangue d'un grand nombre de minéraux et de presque toutes les pierres précieuses. On la rencontre en petite quantité dans la cendre de la plupart des végétaux.

Certaines eaux contiennent de la silice en dissolution.

Nous examinerons les principales variétés de la silice en commençant par la silice anhydre.

SILICE ANHYDRE.

Propriétés.

La silice anhydre est blanche, insipide, inodore, infusible au feu de forge ; mais pouvant, comme l'a démontré M. Gaudin, être fondue au chalumeau à gaz hydrogène et oxigène et étirée en fils très déliés.

La silice anhydre, après avoir été chauffée au rouge, est complétement insoluble dans l'eau et dans les acides ; l'acide fluorhydrique seul l'attaque et la transforme en eau et en fluorure de silicium. Cette propriété est l'une des plus caractéristiques de la silice ; on la retrouve également dans tous les silicates.

L'hydrogène, le charbon, le phosphore, le chlore, les métaux sont sans action sur la silice.

Toutefois, en soumettant la silice à la double influence du charbon et du chlore, on la décompose ; il se forme de l'oxide de carbone et du chlorure de silicium.

Certains métaux, et particulièrement le fer, réduisent la silice en présence du charbon, et forment de l'oxide de carbone et un siliciure métallique. Ainsi, lorsqu'on fond dans un creuset brasqué un mélange d'oxide de fer et de silice, on obtient un culot de fonte dans lequel la proportion du silicium peut s'élever jusqu'à 5 à 6 centièmes du poids du fer.

L'acide silicique est un acide très faible ; mais, en raison de sa fixité, il peut chasser de leurs combinaisons les acides même les plus énergiques ; c'est ainsi que par la chaleur il décompose les sulfates.

Lorsqu'on projette de la silice en poudre dans du carbonate de soude maintenu en fusion, une vive effervescence se manifeste dans la masse et il se dégage de l'acide carbonique.

La potasse, la soude, la barite, réagissent à chaud sur la silice libre ou combinée. Les deux premières bases forment avec la silice des silicates solubles attaquables par les acides; on se sert de cette propriété pour rendre solubles dans les acides un grand nombre de substances minérales. Ainsi, un silicate d'alumine, de glucine, de chaux et de fer, inattaquable par les acides, étant fondu au creuset d'argent avec 2 ou 3 fois son poids de potasse caustique, ou bien calciné au feu de forge dans un creuset de platine avec du carbonate de soude ou de barite, devient soluble dans l'acide chlorhydrique.

La silice présente *au chalumeau* des caractères dont on se sert souvent pour la distinguer des autres substances. Elle ne se dissout qu'en proportions extrêmement faibles dans un globule incandescent de sel de phosphore. Pendant l'insufflation, elle nage dans le globule liquide et transparent et y forme une masse opaque qu'on distingue facilement.

Chauffée sur un charbon avec une petite quantité de soude, la silice disparaît complétement et forme un verre incolore, qui reste limpide en se refroidissant. Cette dissolution est accompagnée d'une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. Lorsqu'on chauffe avec le sel de phosphore de la silice mêlée ou unie à des bases, celles-ci se dissolvent, tandis que la silice est mise à nu dans le globule. La silice se dissout aussi dans le borax, mais beaucoup plus difficilement que dans la soude.

Préparation.

On prépare la silice anhydre en soumettant ses hydrates à la calcination.

SILICE HYDRATÉE.

On connaît plusieurs combinaisons de silice et d'eau; nous indiquerons leur mode de préparation :

1° On calcine dans un creuset de terre, ou mieux de platine, une matière siliceuse, du quartz, du feldspath, du sable, avec 4 parties de carbonate de potasse. Lorsque la masse est refroidie, on la traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout complétement le silicate alcalin. La silice hydratée qui sort d'une combinaison avec la potasse est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. On filtre la liqueur et on l'évapore à sec; par cette évaporation, la silice, perdant probablement une partie de son eau, devient complétement insoluble; on peut alors la reprendre par l'eau pour la purifier, et la laver avec de l'acide chlorhydrique concentré pour lui enlever les oxides métalliques qu'elle peut retenir.

D'après M. Doveri, la silice que l'on obtient en précipitant à la température ordinaire un silicate alcalin par un acide est un hydrate à proportions définies. Après avoir été desséché dans le vide ou dans l'air sec,

cet hydrate contient encore 16,5 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule SiO^3,HO.

Cette silice monohydratée n'est plus sensiblement soluble dans les acides; elle devient transparente lorsqu'on l'a fait bouillir avec l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique et paraît alors se dissoudre; mais si l'on abandonne la liqueur au repos, on voit bientôt la silice se déposer, et la liqueur acide n'en contient pas une quantité appréciable. Il est donc probable qu'un silicate alcalin, traité par un acide, donne d'abord un hydrate qui se dissout dans les acides, et que cet hydrate, par une évaporation dans le vide, se transforme en un nouvel hydrate SiO^3,HO qui est insoluble dans les acides.

La silice monohydratée, désséchée à une température de 100 à 120°, perd la moitié de son eau et se transforme en un hydrate $(SiO^3)^2,HO$, dont on doit la découverte à M. Doveri.

2° On obtient la silice hydratée parfaitement pure en décomposant par l'eau le fluorure de silicium. Il se forme dans ce cas de la silice gélatineuse et de l'acide hydrofluosilicique: $3SiFl^3 + 3HO = SiO^3 + (HFl)^3,2SiFl$. Cette réaction sera décrite en traitant du fluorure de silicium.

La silice que l'on produit ainsi, désséchée dans le vide, a la même composition que celle que l'on obtient en décomposant un silicate par un acide; sa formule est SiO^3,HO.

3° M. Ebelmen a obtenu la silice hydratée en masses dures et transparentes comme le cristal de roche, en abandonnant l'éther silicique à l'action de l'air humide. Cet hydrate contient 78,2 de silice anhydre, et 21,8 d'eau, ce qui correspond à la formule $(SiO^3)^2,3HO$. Sa densité est de 1,77.

4° On doit aussi à M. Ebelmen la découverte d'un hydrate de silice particulier, qui présente toutes les propriétés d'un hydrate de silice naturel que l'on nomme *hydrophane :* ce corps est opaque à l'air, devient transparent quand on le plonge dans l'eau, et reprend ensuite son opacité quand on le retire de ce liquide.

On prépare l'hydrophane artificielle en exposant à l'air humide l'éther silicique préalablement mêlé à une petite quantité de chlorure de silicium.

OPALE.

La pierre précieuse connue sous le nom d'*opale* est un hydrate de silice qui n'a pas jusqu'à présent été reproduit artificiellement. L'opale a pour composition :

Silice.	90
Eau.	10
	100

L'opale orientale irisée a une grande valeur : l'opale commune est trouble, laiteuse et peu estimée.

QUARTZ CRISTALLISÉ. — CRISTAL DE ROCHE. — QUARTZ HYALIN.

Le quartz comprend toutes les variétés de silice anhydre : c'est une des substances les plus abondantes du règne minéral. Le quartz blanc et cristallisé prend le nom de *Cristal de roche*, *quartz hyalin*, à cause de sa limpidité et de sa transparence.

La forme habituelle du cristal de roche est un prisme à six pans, terminé par des pyramides à six faces. Les cristaux de quartz présentent une multitude d'altérations de la forme originale.

La densité du quartz hyalin est de 2,65; il devient électrique par le frottement.

Le quartz fait feu au briquet. Sa dureté est considérable; il entame le verre et même l'acier.

Il est entièrement insoluble dans les acides ; il se dissout dans les alcalis sous l'influence de la chaleur.

QUARTZ COLORÉ.

Le quartz se rencontre dans la nature avec des colorations variables.

Coloré en jaune clair par le peroxide de fer, il prend le nom de *fausse topaze.*

L'oxide de manganèse colore souvent le quartz en violet, et forme l'*améthyste*.

La topaze enfumée est une variété de silice que l'on suppose être colorée par des traces de matières organiques.

On donne le nom d'*aventurine naturelle* à des cristaux de silice qui sont pénétrés de mica jaune à reflets dorés ; l'aventurine naturelle est fort rare ; la substance que l'on trouve dans le commerce sous le nom d'aventurine est un verre qui contient dans sa masse des cristaux octaédriques de cuivre métallique. (Voir *Verre*).

Les cristaux de quartz sont souvent pénétrés de cristaux d'une autre nature; on y trouve quelquefois des aiguilles de Titane, de l'asbeste, etc.

AGATES.

Le caractère essentiel du quartz agate est d'être concrétionné ; cette concrétion est ordinairement marquée soit par la disposition de la masse qui est en mamelons, soit par des couches de différentes couleurs.

La silice qui a fourni l'agate semble s'être moulée par couches concentriques sur une cavité ovale. L'agate est toujours nuageuse ; ses couleurs sont très variées. Ordinairement les couches des agates sont mélangées par bandes distinctes les unes des autres. On donne à ces agates le nom de *rubanées.*

Quand les bandes sont peu nombreuses, de couleurs tranchées et nettes, les agates prennent le nom d'*Onyx*. Les onyx servent à faire des camées

à deux couches distinctes; les figures sont ordinairement blanches, et se détachent sur un fond noir ou brun.

Les agates dont les couleurs sont mélangées d'une manière irrégulière, sont appelées *mousseuses* jaspées.

Les agates prennent des noms différents, suivant leur coloration.

Les agates bleuâtres, ou d'un gris de perle très translucide, sont nommées *Calcédoine.*

Les *Cornalines* sont d'un rouge de sang et comme ondulées.

La *Saphirine* est colorée en bleu de ciel.

La *Chrysoprase* est colorée en vert pâle.

Les agates contiennent ordinairement une très faible quantité d'eau qui dépasse rarement 1 ou 2 p. 0/0 et des traces d'oxides métalliques.

La coloration des agates disparaît presque toujours par l'action de la chaleur.

SILEX PYROMAQUE, PIERRE A FEU.

La variété de silice dite *pyromaque* est plus connue sous le nom de *pierre à feu;* elle contient :

Silice.	97
Alumine. . .	1
Eau	2
	100

Le silex pyromaque présente une cassure conchoïde, il est presque toujours recouvert d'une couche blanche composée de silice désagrégée et de carbonate de chaux. Il se trouve en masses tuberculeuses irrégulières, quelquefois ramifiées; il est moins transparent que l'agate. Sa teinte est légèrement brune, et disparaît presque complétement par l'action du feu; il devient alors très friable : on l'emploie dans cet état dans la composition de la pâte de plusieurs espèces de poterie.

TRIPOLI.

Les roches employées comme tripoli sont presque exclusivement formées de silice terreuse en grains très fins réunis entre eux par la seule force d'adhérence, favorisée par la compression.

QUARTZ RÉSINITE.

On donne le nom de *quartz résinite* à une variété de silice à cassure conchoïde, de couleur brune, qui a l'aspect d'une substance résineuse.

HYALITE.

L'hyalite est du quartz résinite qui se présente sous la forme de concrétions globuliformes analogues à la gomme.

SILEX MEULIÈRE.

Cette variété de silice se trouve dans les couches argileuses ou dans les couches calcaires des terrains tertiaires; elle est ondulée à sa surface, et comme mamelonnée.

Le *silex meulière* est à cassure droite, criblé de cavités; il sert à la confection des meules destinées à écraser le grain : le rapport des parties pleines et des parties vides de la pierre, ce que l'on nomme les *pleins* et les *vides*, détermine la qualité de la pierre meulière.

La meulière à grandes cavités est employée dans les constructions; elle constitue une pierre d'excellente qualité.

JASPE.

Le jaspe est une variété de silice qui est complétement opaque, même en couches minces; il contient souvent de l'oxide de fer; il est ordinairement coloré en rouge, en brun ou en vert : c'est à cette variété qu'il faut rapporter la pierre de touche qui sert à essayer les alliages d'or et de cuivre : la pierre de touche est ordinairement colorée en noir par une quantité assez considérable de charbon.

GRÈS.

Le *grès* est composé de sable quartzeux agglutiné par un ciment calcaire ou siliceux.

Le grès est presque toujours incolore, et quelquefois coloré en rouge par le peroxide de fer.

COMPOSITION DE LA SILICE.

M. Berzélius a déterminé directement la composition de la silice en brûlant le silicium dans l'oxigène.

Il a trouvé que la silice contenait 51,9 d'oxigène, et 48,1 de silicium, ou 100 d'oxigène et 92,44 de silicium.

Si l'on considère la silice comme formée d'équivalents égaux de silicium et d'oxigène, l'équivalent du silicium est de 92,44.

Mais la plupart des chimistes regardent la silice comme formée d'un équivalent de silicium et de 3 équivalents d'oxigène, et lui donnent la formule SiO^3.

L'équivalent du silicium se déduit alors de la proportion suivante :

$$51{,}9 : 48{,}1 :: 300 : x$$
$$x = 277{,}50.$$

Le chlorure de silicium peut également servir à la détermination de l'équivalent du silicium et à établir d'une manière indirecte la composition de la silice.

1000 parties d'argent dissoutes dans l'acide azotique sont précipitées à l'état de chlorure par 394,448 parties de chlorure de silicium.

Ce chlorure correspondant à l'acide SiO^3 a pour formule $SiCl^3$.

En prenant pour les équivalents du chlore et de l'argent les nombres 443,20 et 1349,01, on peut déduire l'équivalent du chlorure de silicium de l'équation suivante :

$$1000 : 394,448 :: 3Ag \text{ ou } 4047,03 : x$$
$$x = 1596,342.$$

En retranchant de ce nombre trois équivalents de chlore, soit 1329,60, on trouve que le reste 266,742 représente un équivalent de silicium.

En considérant la silice comme formée de trois équivalents d'oxigène et d'un équivalent de silicium, l'équivalent du silicium devient alors 266,742.

Cet équivalent peut servir à calculer la composition centésimale de la silice.

En effet, le chlorure de silicium se décompose dans l'eau en silice et en acide chlorhydrique ($SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3(HCl)$; en admettant l'équivalent 266,742 comme exact, c'est ce nombre qui représente la quantité de silicium s'unissant à 300 d'oxigène pour produire la silice.

La composition en centièmes de la silice se déduit donc de la proportion suivante :

$$266,742 + 300 \text{ ou } 566,742 : 300 :: 100 : x$$
$$x = 52,93.$$

La silice est donc formée de

52,93 oxigène
47,07 silicium

100,00 silice.

La détermination de l'équivalent du silicium par la combustion directe de ce corps dans l'oxigène ne pouvant être faite qu'approximativement, on conçoit que la composition de la silice déduite de cette expérience par M. Berzélius diffère d'une quantité notable de celle qui a été calculée en partant de l'action du chlorure de silicium sur l'azotate d'argent.

Nous remplaçons donc le nombre 277,778, qu'on trouve dans les tables de M. Berzélius, par le nombre 266,742 déduit de l'analyse du chlorure de silicium. (Pelouze, comptes-rendus de l'Académie, t. XX.)

COMBINAISONS NEUTRES DE L'HYDROGÈNE

AVEC LES MÉTALLOÏDES.

EAU OXIGÉNÉE. HO^2.

La découverte de l'eau oxigénée, que l'on doit à M. Thenard, remonte à l'année 1818.

sur la chaux portée au rouge ; mélangé au phosphate de chaux, il constitue ce que l'on appelle le *phosphure de chaux*. Le phosphate de chaux qui accompagne le phosphure de calcium ne joue aucun rôle dans l'action de l'eau sur le phosphure de chaux.

L'expérience se fait dans l'appareil suivant (pl. 11, fig. 1) :

On remplit le flacon A aux trois quarts d'eau ; on le place sur un bain-marie B, on bouche d'abord en C le tube dans lequel doit se condenser le phosphure d'hydrogène liquide, et l'on introduit par le large tube de verre D, deux ou trois morceaux de phosphure de calcium.

Lorsqu'on élève la température du bain-marie à 60 degrés environ, le phosphure d'hydrogène se dégage, déplace par le tube E l'air contenu dans le flacon ; quand l'air a été complétement chassé, on débouche le tube en C, et le phosphure d'hydrogène venant s'engager dans le tube condensateur, se dépose sous la forme d'un liquide incolore dans la partie du tube placée dans le récipient F.

Cette opération dure environ 20 minutes ; elle consomme 30 ou 40 grammes de phosphure de chaux. Lorsqu'elle est achevée, on trouve dans le tube condensateur du phosphure liquide, et une certaine quantité de glace qui provient de la congélation de l'eau entraînée par le dégagement du gaz.

On bouche alors le tube à l'extrémité C, on fait fondre avec la main la glace qui s'est formée dans la partie du tube refroidie, et en inclinant légèrement le tube, on fait rendre le phosphure liquide dans les petites ampoules qui se trouvent en C. Ces ampoules sont ensuite fermées à la lampe.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE. Ph^2H.

Propriétés.

Le phosphure d'hydrogène solide est d'un beau jaune, et répand une faible odeur de phosphore ; il devient rouge lorsqu'on l'expose à la lumière, ne luit pas dans l'obscurité, et ne s'enflamme que lorsqu'on le porte à une température de 160° : chauffé à l'abri de l'oxigène, il peut supporter une température de 175° sans se décomposer ; mais à une chaleur plus élevée il donne de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool ; mais lorsqu'on le met dans l'eau en l'exposant à la radiation solaire, il se dissout peu à peu en dégageant de l'hydrogène et se transformant en acide phosphorique.

Le phosphure d'hydrogène solide est décomposé par les alcalis, et produit de l'oxide de phosphore, de l'hydrogène libre, de l'hydrogène phosphoré gazeux et un hypophosphite. Il détone lorsqu'on le chauffe avec du chlorate de potasse, de l'oxide de cuivre ou de l'oxide d'argent.

Ce chlorure correspondant à l'acide SiO^3 a pour formule $SiCl^3$.

En prenant pour les équivalents du chlore et de l'argent les nombres 443,20 et 1349,01, on peut déduire l'équivalent du chlorure de silicium de l'équation suivante :

$$1000 : 394{,}448 :: 3Ag \text{ ou } 4047{,}03 : x$$
$$x = 1596{,}342.$$

En retranchant de ce nombre trois équivalents de chlore, soit 1329,60, on trouve que le reste 266,742 représente un équivalent de silicium.

En considérant la silice comme formée de trois équivalents d'oxigène et d'un équivalent de silicium, l'équivalent du silicium devient alors 266,742.

Cet équivalent peut servir à calculer la composition centésimale de la silice.

En effet, le chlorure de silicium se décompose dans l'eau en silice et en acide chlorhydrique ($SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3(HCl)$; en admettant l'équivalent 266,742 comme exact, c'est ce nombre qui représente la quantité de silicium s'unissant à 300 d'oxigène pour produire la silice.

La composition en centièmes de la silice se déduit donc de la proportion suivante :

$$266{,}742 + 300 \text{ ou } 566{,}742 : 300 :: 100 : x$$
$$x = 52{,}93.$$

La silice est donc formée de

52,93 oxigène
47,07 silicium

100,00 silice.

La détermination de l'équivalent du silicium par la combustion directe de ce corps dans l'oxigène ne pouvant être faite qu'approximativement, on conçoit que la composition de la silice déduite de cette expérience par M. Berzélius diffère d'une quantité notable de celle qui a été calculée en partant de l'action du chlorure de silicium sur l'azotate d'argent.

Nous remplaçons donc le nombre 277,778, qu'on trouve dans les tables de M. Berzélius, par le nombre 266,742 déduit de l'analyse du chlorure de silicium. (Pelouze, comptes-rendus de l'Académie, t. XX.)

COMBINAISONS NEUTRES DE L'HYDROGÈNE AVEC LES MÉTALLOIDES.

EAU OXIGÉNÉE. HO^2.

La découverte de l'eau oxigénée, que l'on doit à M. Thenard, remonte à l'année 1818.

Les difficultés nombreuses que présentait cette découverte, et l'intérêt des questions qu'elle a soulevées, la font considérer comme une des plus importantes de la chimie. Elle a ouvert, on peut le dire, une voie nouvelle à la science, en démontrant qu'il existe des corps qui peuvent produire des réactions chimiques par leur seule présence sans rien céder ni rien prendre aux substances dont ils déterminent la décomposition.

Propriétés.

L'eau oxigénée est incolore et sans odeur; placée sur la langue, elle fait éprouver des picotements et cause une sensation particulière, désagréable, qui rappelle la saveur de certains sels métalliques.

Elle attaque l'épiderme très promptement et le blanchit; elle décolore la teinture de tournesol et de curcuma.

Sa tension est beaucoup plus faible que celle de l'eau : aussi peut-on la concentrer assez facilement dans le vide sec.

Exposée à un froid de — 30°, l'eau oxigénée ne se solidifie pas.

Sa densité a été trouvée de 1,452; elle est donc plus grande que celle de l'eau.

Lorsqu'on verse l'eau oxigénée dans l'eau ordinaire, elle tombe immédiatement au fond de ce liquide, où elle se dissout ensuite en toutes proportions.

Exposée à l'action de la chaleur, elle donne naissance à de l'eau et à de l'oxigène.

Elle se décompose spontanément lorsqu'elle est pure et très concentrée en dégageant de l'oxigène. On la préserve de cette décomposition en l'entourant de glace.

La pile décompose l'eau oxigénée comme l'eau ordinaire; mais elle en sépare deux fois plus d'oxigène.

L'eau oxigénée, mise en contact avec les différents corps, présente une série de phénomènes intéressants, qui ont été de la part de M. Thenard l'objet d'une étude particulière.

Un certain nombre de corps peuvent décomposer l'eau oxigénée par leur seule présence, en n'éprouvant eux-mêmes aucune altération. Leur action est d'autant plus énergique qu'ils sont plus divisés. Nous citerons principalement l'argent; le platine, l'or, le charbon, le bi-oxide de manganèse, le plomb, le bismuth, les hydrates alcalins, etc.

Il existe une substance animale qui peut décomposer aussi l'eau oxigénée par sa seule présence, c'est la fibrine. Dans ce cas la fibrine n'éprouve aucune altération, et l'eau oxigénée se transforme en eau et en oxigène.

Certains corps peuvent décomposer l'eau oxigénée avec explosion; tels sont l'oxide d'argent, l'acide plombique, le bi-oxide de manganèse, le platine, l'osmium et l'argent. Pour que cette expérience réussisse, il faut que les corps précédents soient en poudre sèche et très divisés, et que l'eau oxigénée tombe sur eux goutte à goutte.

L'eau oxigénée se décomposant avec facilité dans un grand nombre de circonstances en eau et en oxigène, doit être considérée comme un oxidant énergique; aussi plusieurs oxides, mis en contact avec l'eau oxigénée, peuvent-ils lui enlever la moitié de son oxigène en passant eux-mêmes à un degré supérieur d'oxidation.

M. Thenard a produit au moyen de l'eau oxigénée un certain nombre d'oxides nouveaux, qui sont: le bi-oxide de strontium, le bi-oxide de calcium, le deutoxide de zinc, le peroxide de cuivre, le peroxide de nickel.

Plusieurs corps simples, tels que l'arsenic, le sélénium, le molybdène, le tungstène, le potassium, le sodium, s'oxident rapidement sous l'influence de l'eau oxigénée.

L'eau oxigénée agit sur plusieurs composés binaires; c'est ainsi qu'elle transforme en sulfates un certain nombre de sulfures, tels que les sulfures de cuivre, d'antimoine, de plomb.

Il peut arriver enfin que plusieurs oxides mis en contact avec l'eau oxigénée, la décomposent, en perdant eux-mêmes leur oxigène en tout ou en partie. Tels sont les oxides d'argent, de mercure, le minium, l'acide plombique, les oxides d'or et de platine. Ces décompositions paraissent dues uniquement à la haute température qui a lieu au moment du contact de ces oxides avec l'eau oxigénée.

Si les métaux et les oxides tendent en général à dégager l'oxigène de l'eau oxigénée, les acides lui donnent au contraire de la fixité. On se fonde sur cette dernière propriété pour conserver l'eau oxigénée et l'évaporer sans qu'elle éprouve de décomposition.

Les acides qui sont décomposés par les corps oxidants se trouvent immédiatement détruits par l'eau oxigénée, tels sont les acides iodhydrique, sulfhydrique, sulfureux.

On voit donc que dans la plupart des cas l'eau oxigénée se comporte comme une véritable combinaison d'eau et d'oxigène; c'est là ce qui a servi à la désigner.

Analyse.

M. Thenard a pu analyser l'eau oxigénée en introduisant une quantité connue de ce corps dans un tube gradué, l'étendant d'eau, et déterminant la quantité d'oxigène qu'il dégageait, soit sous l'influence de la chaleur, soit par l'action du peroxide de manganèse; il reconnut dans plusieurs expériences que l'eau oxigénée contenait deux fois plus d'oxigène que l'eau ordinaire, et qu'elle devait être représentée par conséquent par la formule HO^2. D'après cette composition, cent parties d'eau oxigénée fournissent en se décomposant 52,95 d'eau, et 47,05 d'oxigène. Cette grande proportion d'oxigène explique la vive effervescence qu'on observe quand on met l'eau oxigénée, même très étendue, avec des corps qui en opèrent la décomposition.

L'eau oxigénée est le corps le plus riche en oxigène que l'on connaisse ; sa composition centésimale est la suivante :

Oxigène.	94,12
Hydrogène . . .	5,88
	100,00

Préparation.

On prépare l'eau oxigénée en dissolvant le bi-oxide de barium dans l'acide chlorhydrique : il se produit du chlorure de barium et de l'eau oxigénée :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Cette préparation exige des précautions nombreuses que nous indiquerons sommairement.

On commence par produire le bi-oxide de barium en faisant arriver un courant d'oxigène pur et sec sur la barite portée à une température d'un rouge sombre. (Voir la préparation du bi-oxide de barium). L'oxigène est absorbé par la barite, et il se forme du bioxide BaO^2. On reconnaît que la barite est saturée d'oxigène lorsque le bi-oxide, mis en contact avec l'eau, n'en élève plus sensiblement la température.

On introduit alors dans un verre à expérience, entouré de glace, deux décilitres d'eau environ, dans laquelle on ajoute assez d'acide chlorhydrique pur et fumant pour dissoudre environ 15 grammes de bi-oxide de barium.

On pulvérise dans un mortier d'agate 10 ou 12 grammes de bi-oxide de barium que l'on a légèrement humecté, de manière à en former une bouillie claire. L'on verse peu à peu le bi-oxide dans la liqueur acide, qui doit être constamment agitée avec une baguette en verre.

Le bioxide de barium se dissout en produisant de l'eau oxigénée et du chlorure de barium. L'eau oxigénée que l'on obtient après une première préparation n'est pas concentrée ; c'est une simple dissolution d'eau oxigénée dans un grand excès d'eau.

Pour augmenter sa proportion dans la liqueur, on pourrait y verser de l'acide chlorhydrique, et ajouter de nouveau du bi-oxide de barium ; mais il se produirait ainsi une quantité considérable de chlorure de barium qui rendrait difficile la séparation de l'eau oxigénée.

M. Thenard a eu l'idée heureuse de se servir du chlorure de barium pour régénérer dans la liqueur de l'acide chlorhydrique.

Il suffit en effet d'ajouter dans la dissolution contenant le chlorure de barium, un excès d'acide sulfurique ; il se forme aussitôt du sulfate de barite et de l'acide chlorhydrique :

$$BaCl + SO^3,HO = HCl + BaO,SO^3.$$

Si l'on introduit alors dans la liqueur du bi-oxide de barium, on peut produire de nouveau une quantité d'eau oxigénée égale à la première.

En recommençant cette opération une seconde, une troisième et une quatrième fois, et en séparant de temps en temps, au moyen du filtre, le sulfate de barite précipité, on obtient une liqueur assez chargée d'oxigène.

100 grammes de bi-oxide de barium, traités comme nous venons de l'indiquer, donnent une eau oxigénée qui dégage 25 ou 30 fois son volume d'oxigène.

Pour reconnaître la force d'une eau oxigénée, il suffit d'en introduire au moyen d'une pipette un certain volume dans un tube gradué rempli de mercure, et d'y faire passer une petite boulette faite avec de la colle et du peroxide de manganèse; l'eau oxigénée se décompose aussitôt et dégage de l'oxigène dont le volume indique la concentration de l'eau oxigénée.

Lorsque la liqueur a été oxigénée à plusieurs reprises, on y verse, pour 100 p. de bi-oxide de barium employé, 2 ou 3 p. d'acide phosphorique que l'on sature ensuite par du bi-oxide de barium; l'addition de cet acide a pour but de précipiter la silice et l'alumine, ainsi que le fer et le manganèse à l'état de phosphates basiques. Si on laissait dans l'eau oxigénée des oxides de fer et de manganèse, ces oxides se déposeraient au moment où l'on concentre l'eau oxigénée et détermineraient sa décomposition.

L'eau oxigénée, étant ainsi préparée, contient encore du chlorure de barium; on ajoute de l'acide sulfurique de manière à précipiter toute la barite, ce qui donne un mélange d'eau oxigénée et d'acide chlorhydrique.

On verse dans la dissolution, du sulfate d'argent en quantité strictement nécessaire pour précipiter tout l'acide chlorhydrique; la liqueur ne doit pas contenir de sel d'argent en excès, ce dont on s'assure au moyen des réactifs : il se forme alors du chlorure d'argent insoluble et une dissolution qui contient de l'eau oxigénée et de l'acide sulfurique :

$$HO^2 + HCl + AgO,SO^3 = AgCl + SO^3,HO + HO^2.$$

Pour avoir de l'eau oxigénée pure, il ne s'agit plus que d'ajouter de la barite dans la liqueur jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique se trouve précipité à l'état de sulfate de barite insoluble.

On sépare le sulfate de barite par le filtre, et l'on évapore dans le vide.

L'eau oxigénée, amenée à son maximum de concentration, dégage 475 fois son volume d'oxigène.

On peut préparer encore l'eau oxigénée en traitant du bi-oxide de barium par de l'acide fluorhydrique étendu, et entouré de glace : il se forme du fluorure de barium qui est insoluble, et de l'eau oxigénée :

$$HFl + BaO^2 = BaFl + HO^2.$$

Ce procédé, d'ailleurs très expéditif, ne donne peut-être pas de l'eau oxigénée aussi pure que celle qui est préparée par le procédé de M. Thenard, que nous avons décrit en premier lieu. (Pelouze).

Usages.

M. Thenard a proposé d'employer l'eau oxigénée en dissolution très étendue pour restaurer les tableaux anciens, qui sont en général noircis par des émanations sulfureuses. Les taches noires qui se trouvent sur les vieux tableaux sont produites par de l'acide sulfhydrique, qui, en réagissant sur le carbonate de plomb (céruse) contenu dans les couleurs, a formé du sulfure de plomb. Ce sulfure traité par l'eau oxigénée se change en sulfate de plomb qui est aussi blanc que le carbonate de plomb; on comprend donc qu'un tableau noirci par le sulfure de plomb blanchisse quand on le soumet à l'action de l'eau oxigénée. L'expérience tentée sur un dessin de Raphaël a complétement réussi; l'eau oxigénée était très étendue, et dégageait par la chaleur huit fois son volume d'oxigène.

La présence du chlorure de barium dans l'eau oxigénée ne le rendrait pas impropre à la restauration des peintures à l'huile; on pourrait donc préparer l'eau oxigénée pour cet usage en se bornant à dissoudre du bi-oxide de barium dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

BISULFURE D'HYDROGÈNE. HS_2.

Le bisulfure d'hydrogène a été étudié particulièrement par M. Thenard, qui l'a comparé à l'eau oxigénée, dont il se rapproche par ses propriétés générales; en effet, le bisulfure d'hydrogène peut être décomposé comme l'eau oxigénée par des corps qui n'agissent que par leur présence sans se combiner au soufre ou à l'hydrogène.

Propriétés.

Le bisulfure d'hydrogène est liquide à la température ordinaire, incolore ou légèrement jaunâtre; appliqué sur la langue, il la blanchit comme l'eau oxigénée.

Il détruit les matières colorantes; son odeur est fétide; sa densité est 1,769.

Un froid de 20° ne le solidifie pas; lorsqu'on l'expose à l'action de la chaleur, il se décompose en soufre et en hydrogène sulfuré.

Abandonné à lui-même, le bisulfure d'hydrogène se décompose également en acide sulfhydrique et en soufre.

Si l'on introduit du bisulfure d'hydrogène dans un tube de verre fermé aux deux extrémités, on le trouve au bout de quelque temps décom-

posé complétement en soufre, qui est ordinairement cristallisé en beaux octaèdres, et en un liquide incolore qui est de l'hydrogène sulfuré liquide.

Si l'on brise le tube qui renferme le bisulfure d'hydrogène, on voit l'acide sulfhydrique reprendre immédiatement son état gazeux en faisant entendre une violente détonation.

Le bisulfure d'hydrogène est inflammable; il brûle avec une flamme bleue, et se transforme en acide sulfureux et en eau.

Un certain nombre de corps agissent sur le bisulfure d'hydrogène, et déterminent par leur seule présence sa décomposition en soufre et en acide sulfhydrique : tels sont le charbon divisé, le platine, l'or, le bi-oxide de manganèse, les bases alcalines et alcalino-terreuses.

Les sulfures solubles ou insolubles agissent de la même manière. Le sucre, l'amidon, la fibrine, décomposent aussi le bisulfure d'hydrogène. Les acides donnent tous de la stabilité à ce corps.

On voit donc que le bisulfure d'hydrogène appartient à cette classe curieuse de combinaisons, dont l'eau oxigénée est en quelque sorte le type.

Nous avons supposé que le bisulfure d'hydrogène a pour formule HS^2; mais il paraît démontré qu'il se forme dans la réaction d'un acide sur les polysulfures plusieurs autres composés de soufre et d'hydrogène plus riches en soufre que le bisulfure, et quelques corps se trouvent mêlés au bisulfure d'hydrogène : aussi ne connaît-on pas encore le bisulfure d'hydrogène HS^2 dans un état de pureté absolue.

Préparation.

La préparation du bisulfure d'hydrogène ne présente aucune difficulté. On peut obtenir en quelques heures une centaine de grammes de ce liquide.

On prépare d'abord du polysulfure de calcium en faisant bouillir pendant une heure environ 200 grammes de chaux éteinte, et un poids égal de fleurs de soufre avec un litre d'eau. On filtre ensuite la liqueur, et lorsqu'elle est froide, on la verse peu à peu dans un grand verre à pied à demi rempli d'acide chlorhydrique légèrement étendu d'eau, et que l'on agite continuellement. On aperçoit bientôt de nombreuses gouttelettes d'un liquide jaunâtre et d'apparence oléagineuse, qui se réunissent peu à peu au fond du verre. On décante la liqueur rendue laiteuse par l'interposition d'une certaine quantité de soufre provenant de la décomposition d'un sulfure de calcium plus sulfuré que le bisulfure. Il ne reste plus qu'à laver à plusieurs reprises le bisulfure d'hydrogène, qui, en raison de sa grande densité, se précipite rapidement au fond de l'eau.

L'équation suivante rend compte de la formation du bisulfure d'hydrogène : $CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2$.

Il est indispensable de verser le sulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique, et de maintenir les liqueurs toujours acides, parce que le bisulfure d'hydrogène se conserve en présence des acides, et se décompose au contraire sous l'influence du sulfure de calcium. Il est évident qu'en faisant l'inverse de ce qui vient d'être indiqué, c'est-à-dire en versant l'acide chlorhydrique dans le polysulfure de calcium, la liqueur contiendrait un excès de sulfure de calcium qui déterminerait par sa présence la décomposition du bisulfure d'hydrogène.

Plusieurs acides, et particulièrement l'acide azotique étendu d'eau, pourraient aussi servir à la préparation du bisulfure d'hydrogène.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE

AVEC L'HYDROGÈNE.

La combinaison de phosphore et d'hydrogène la plus anciennement connue est le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Gengembre découvrit ce gaz en 1783, en faisant bouillir le phosphore avec une dissolution de potasse.

H. Davy signala plus tard une autre combinaison gazeuse de phosphore et d'hydrogène, qui n'était pas inflammable à la température ordinaire, et qu'il avait obtenue par l'action de la chaleur sur l'acide phosphoreux hydraté.

On désigna pendant longtemps le premier de ces gaz sous le nom d'*hydrogène perphosphoré*, et le second par celui d'*hydrogène protophosphoré* ou *sesqui-phosphoré*, et on leur donna les formules PhH^2 et PhH^3.

Plus tard M. H. Rose démontra que ces deux gaz avaient une composition identique et crut pouvoir conclure de ses expériences qu'ils ne différaient que par leur état moléculaire.

Enfin, M. Paul Thenard prouva qu'il n'existe qu'un seul phosphure d'hydrogène gazeux, et que la propriété que présente ce gaz d'être spontanément inflammable, est due à la présence d'une faible quantité d'un phosphure d'hydrogène liquide et volatil, PhH^2.

La matière solide de couleur jaune, que laisse déposer le gaz spontanément inflammable sur les parois des éprouvettes dans lesquelles on le conserve, constitue un troisième phosphure d'hydrogène.

Il existe donc trois combinaisons de phosphore et d'hydrogène :

Préparation.

D'après M. Leverrier, on peut préparer le phosphure d'hydrogène solide en abandonnant sur l'eau, des éprouvettes qui contiennent du phosphure d'hydrogène gazeux ; mais on obtient ce corps avec plus de facilité en faisant arriver lentement dans des cloches remplies de phosphure d'hydrogène gazeux, un mélange de chlore et d'acide carbonique. L'acide carbonique est employé pour étendre simplement le chlore et rendre son action sur l'hydrogène phosphoré moins énergique.

On prépare encore, d'après M. Paul Thenard, le phosphure d'hydrogène solide, en faisant arriver dans de l'acide chlorhydrique le gaz spontanément inflammable qui prend naissance par l'action du phosphore sur les alcalis hydratés ou par celle de l'eau sur le phosphure de chaux ; cette réaction se comprend facilement ; en effet, le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable contient du phosphure d'hydrogène liquide, et ce corps en présence de l'acide chlorhydrique se décompose en phosphure gazeux et en phosphure solide.

Le résidu jaune-verdâtre, insoluble, qu'on obtient en mettant directement du phosphure de chaux dans un excès d'acide chlorhydrique étendu, est aussi du phosphure d'hydrogène solide.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX. PhH^3.

(HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.)

Ce phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliacée très fétide et caractéristique. Sa densité est de 1,185.

L'eau dissout un huitième environ de son volume d'hydrogène phosphoré. Ce gaz est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

L'hydrogène phosporé est très combustible ; toutefois lorsqu'il est pur, il faut porter sa température à 100° environ pour qu'il brûle au contact de l'air : mêlé à de la vapeur de phosphure d'hydrogène PhH^3, il s'enflamme spontanément à l'air, et chaque bulle qui sort de la surface du mercure ou de l'eau brûle avec une légère explosion, en produisant une couronne de fumée qui s'élève dans l'air en s'élargissant quelquefois régulièrement. Le produit de la combustion consiste en eau et en acide phosphorique.

Lorsqu'on enflamme l'hydrogène phosphoré contenu dans des éprouvettes, le refroidissement causé par les parois du verre rend la combustion incomplète, et l'air ne se mêlant d'ailleurs que lentement avec le gaz combustible, on remarque contre les parois de l'éprouvette un dépôt jaune de phosphore divisé ou d'oxide rouge de phosphore.

D'après M. Graham, lorsqu'on ajoute à de l'hydrogène phosphoré de

sur la chaux portée au rouge ; mélangé au phosphate de chaux, il constitue ce que l'on appelle le *phosphure de chaux*. Le phosphate de chaux qui accompagne le phosphure de calcium ne joue aucun rôle dans l'action de l'eau sur le phosphure de chaux.

L'expérience se fait dans l'appareil suivant (pl. 11, fig. 1) :

On remplit le flacon A aux trois quarts d'eau ; on le place sur un bain-marie B, on bouche d'abord en C le tube dans lequel doit se condenser le phosphure d'hydrogène liquide, et l'on introduit par le large tube de verre D, deux ou trois morceaux de phosphure de calcium.

Lorsqu'on élève la température du bain-marie à 60 degrés environ, le phosphure d'hydrogène se dégage, déplace par le tube E l'air contenu dans le flacon ; quand l'air a été complétement chassé, on débouche le tube en C, et le phosphure d'hydrogène venant s'engager dans le tube condensateur, se dépose sous la forme d'un liquide incolore dans la partie du tube placée dans le récipient F.

Cette opération dure environ 20 minutes ; elle consomme 30 ou 40 grammes de phosphure de chaux. Lorsqu'elle est achevée, on trouve dans le tube condensateur du phosphure liquide, et une certaine quantité de glace qui provient de la congélation de l'eau entraînée par le dégagement du gaz.

On bouche alors le tube à l'extrémité C, on fait fondre avec la main la glace qui s'est formée dans la partie du tube refroidie, et en inclinant légèrement le tube, on fait rendre le phosphure liquide dans les petites ampoules qui se trouvent en C. Ces ampoules sont ensuite fermées à la lampe.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE. Ph^2H.

Propriétés.

Le phosphure d'hydrogène solide est d'un beau jaune, et répand une faible odeur de phosphore ; il devient rouge lorsqu'on l'expose à la lumière, ne luit pas dans l'obscurité, et ne s'enflamme que lorsqu'on le porte à une température de 160° : chauffé à l'abri de l'oxigène, il peut supporter une température de 175° sans se décomposer ; mais à une chaleur plus élevée il donne de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool ; mais lorsqu'on le met dans l'eau en l'exposant à la radiation solaire, il se dissout peu à peu en dégageant de l'hydrogène et se transformant en acide phosphorique.

Le phosphure d'hydrogène solide est décomposé par les alcalis, et produit de l'oxide de phosphore, de l'hydrogène libre, de l'hydrogène phosphoré gazeux et un hypophosphite. Il détone lorsqu'on le chauffe avec du chlorate de potasse, de l'oxide de cuivre ou de l'oxide d'argent.

Préparation.

D'après M. Leverrier, on peut préparer le phosphure d'hydrogène solide en abandonnant sur l'eau, des éprouvettes qui contiennent du phosphure d'hydrogène gazeux ; mais on obtient ce corps avec plus de facilité en faisant arriver lentement dans des cloches remplies de phosphure d'hydrogène gazeux, un mélange de chlore et d'acide carbonique. L'acide carbonique est employé pour étendre simplement le chlore et rendre son action sur l'hydrogène phosphoré moins énergique.

On prépare encore, d'après M. Paul Thenard, le phosphure d'hydrogène solide, en faisant arriver dans de l'acide chlorhydrique le gaz spontanément inflammable qui prend naissance par l'action du phosphore sur les alcalis hydratés ou par celle de l'eau sur le phosphure de chaux ; cette réaction se comprend facilement ; en effet, le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable contient du phosphure d'hydrogène liquide, et ce corps en présence de l'acide chlorhydrique se décompose en phosphure gazeux et en phosphure solide.

Le résidu jaune-verdâtre, insoluble, qu'on obtient en mettant directement du phosphure de chaux dans un excès d'acide chlorhydrique étendu, est aussi du phosphure d'hydrogène solide.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX. PhH^3.

(HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.)

Ce phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliacée très fétide et caractéristique. Sa densité est de 1,185.

L'eau dissout un huitième environ de son volume d'hydrogène phosphoré. Ce gaz est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

L'hydrogène phosporé est très combustible ; toutefois lorsqu'il est pur, il faut porter sa température à 100° environ pour qu'il brûle au contact de l'air : mêlé à de la vapeur de phosphure d'hydrogène PhH^3, il s'enflamme spontanément à l'air, et chaque bulle qui sort de la surface du mercure ou de l'eau brûle avec une légère explosion, en produisant une couronne de fumée qui s'élève dans l'air en s'élargissant quelquefois régulièrement. Le produit de la combustion consiste en eau et en acide phosphorique.

Lorsqu'on enflamme l'hydrogène phosphoré contenu dans des éprouvettes, le refroidissement causé par les parois du verre rend la combustion incomplète, et l'air ne se mêlant d'ailleurs que lentement avec le gaz combustible, on remarque contre les parois de l'éprouvette un dépôt jaune de phosphore divisé ou d'oxide rouge de phosphore.

D'après M. Graham, lorsqu'on ajoute à de l'hydrogène phosphoré de

très petites quantités de bi-oxide d'azote, on lui communique la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. M. Paul Thenard explique ce phénomène en admettant que le bi-oxide d'azote, au moment où il absorbe l'oxigène de l'air, élève assez la température de l'hydrogène phosphoré pour le rendre inflammable.

L'hydrogène phosphoré qui contient une faible quantité de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide brûle avec un éclat très vif lorsqu'on en introduit quelques bulles dans un flacon rempli d'oxigène. Cette combustion, l'une des plus éclatantes que l'on connaisse, transforme le gaz hydrogène phosphoré en acide phosphorique et en eau.

Le chlore décompose l'hydrogène phosphoré, en produisant un dégagement de chaleur et de lumière. Cette expérience doit être faite avec prudence, car si l'on introduisait le chlore trop rapidement dans l'hydrogène phosphoré, l'éprouvette qui le renferme pourrait être brisée avec détonation. Suivant les proportions de chlore employé, il se produit, en même temps que l'acide chlorhydrique, du phosphore libre, du chlorure liquide de phosphore $PhCl^3$ ou du perchlorure $PhCl^5$.

Houton-Labillardière a observé que le gaz hydrogène phosphoré, qui n'est pas décomposé par l'oxigène à la pression ordinaire, brûle avec vivacité lorsqu'on vient à diminuer la pression.

L'hydrogène phosphoré s'unit à volumes égaux avec l'acide iodhydrique, et forme des cristaux cubiques décomposables par l'eau. Cette combinaison peut servir à déterminer l'équivalent du gaz hydrogène phosphoré. En assimilant les cristaux précédents à un sel neutre dans lequel l'hydrogène phosphoré joue le rôle de base, on est conduit à représenter l'équivalent de ce gaz par 4 volumes. C'est en effet cette quantité qui s'unit à 4 volumes ou un équivalent d'acide iodhydrique. Dans cette hypothèse, les cristaux (PhH^3,HI) correspondraient à la formule AzH^3,HI qui représente l'iodhydrate d'ammoniaque.

Plusieurs chlorures métalliques, tels que les perchlorures d'étain, d'antimoine et de titane, se combinent avec l'hydrogène phosphoré; l'eau décompose ces combinaisons et en dégage un gaz qui ne s'enflamme pas à l'air. Si l'on remplace l'eau par l'ammoniaque liquide, la décomposition est accompagnée d'une chaleur assez élevée pour que l'hydrogène phosphoré devenu libre s'enflamme au contact de l'air. En opérant cette dernière décomposition dans une éprouvette sous le mercure, et en attendant quelques instants pour que le gaz dégagé par l'ammoniaque se refroidisse, on reconnaît que ce gaz cesse d'être inflammable au contact de l'air. D'une autre part, lorsqu'on projette dans une petite quantité d'eau du chlorure de titane saturé de gaz hydrogène phosphoré, la température s'élève au moment de la décomposition, et le gaz s'enflamme en se dégageant. L'hydrogène phosphoré isolé par l'eau des composés précédents est identique avec celui qu'en sépare l'ammoniaque;

l'inflammation du gaz à l'air est due uniquement à l'élévation de température qui a eu lieu au moment où le gaz est devenu libre.

Le gaz hydrogène phosphoré est absorbé par les dissolutions de cuivre, de plomb, d'argent, etc. ; lorsqu'il est mêlé d'hydrogène, ce dernier gaz forme un résidu dont le volume indique le degré de pureté de l'hydrogène phosphoré.

Composition.

De nombreuses expériences faites sur l'hydrogène phosphoré avaient démontré qu'un volume de ce gaz contient un volume et demi d'hydrogène.

MM. Gay-Lussac et Thenard sont arrivés les premiers à ce résultat en démontrant qu'un volume d'hydrogène phosphoré produit avec le chlore 3 volumes d'acide chlorhydrique, qui est lui-même formé de volumes égaux d'hydrogène et de chlore unis sans condensation.

Le potassium, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent le phosphure d'hydrogène gazeux sous l'influence de la chaleur, absorbent le phosphore, et dégagent un volume et demi d'hydrogène pour chaque volume de gaz décomposé. C'est le cuivre qui est ordinairement employé dans cette analyse.

En appréciant l'augmentation de poids du cuivre et mesurant l'hydrogène dégagé, on a pu déterminer la composition de l'hydrogène phosphoré : on a trouvé ainsi que ce gaz est composé de :

Phosphore. . . . 91,4
Hydrogène. . . . 8,6.

Cette composition a pu être confirmée par le calcul ; on sait en effet que 1 volume d'hydrogène phosphoré contient 1 volume et demi d'hydrogène ; si l'on retranche de la densité du phosphure d'hydrogène 1,1850, une fois et demie la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire 0,1038, le reste 1,0812 exprime la quantité de phosphore contenu dans un volume d'hydrogène phosphoré. Ce nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur du phosphore.

Ainsi, 1 volume d'hydrogène phosphoré est formé de 1 volume et demi d'hydrogène, et d'un quart de volume de vapeur de phosphore.

En représentant l'équivalent de ce gaz par 4 volumes, on voit qu'il contient 6 volumes d'hydrogène ou 3 équivalents, et 1 volume de vapeur de phosphore correspondant à un équivalent Ph ; sa formule est PhH^3.

Préparation.

On obtient ce gaz à l'état de pureté en décomposant par l'acide chlorhydrique le phosphure d'hydrogène liquide qui provient de l'action de l'eau sur le phosphure de calcium.

Cette préparation se fait à l'aide d'un flacon à deux tubulures, qui contient de l'acide chlorhydrique ; on y fait tomber les morceaux de phos

fin de l'opération, peut même provenir de la décomposition des hypophosphites; on sait en effet que ces sels se décomposent par l'ébullition en produisant des phosphates et de l'hydrogène :

$$MO,PhO + 6HO = MO,PhO^5,2HO + 4H.$$

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont fort nombreuses. Beaucoup d'huiles essentielles, telles que les essences de rose, de citron, de térébenthine, le naphte, le caoutchouc, la naphtaline, etc., sont formées exclusivement de carbone et d'hydrogène.

La plupart des essences oxigénées, chauffées avec l'acide phosphorique anhydre, perdent tout leur oxigène à l'état d'eau, et produisent ainsi des composés de carbone et d'hydrogène.

Plusieurs de ces carbures d'hydrogène offrent des exemples remarquables d'isomérie. Leur étude se présentera naturellement lorsque nous traiterons des matières organiques : nous ne parlerons ici que de trois carbures d'hydrogène, qui sont l'hydrogène proto-carboné C^2H^4, l'hydrogène bi-carboné C^4H^4, et le bi-carbure d'hydrogène C^8H^8.

HYDROGÈNE PROTO-CARBONÉ. C^2H^4.

(GAZ DES MARAIS.)

Propriétés.

L'hydrogène proto-carboné est gazeux, incolore, sans odeur, insoluble dans l'eau. Sa densité est de 0,556. Il brûle avec une flamme bleuâtre, beaucoup moins éclairante que celle du gaz oléfiant.

L'hydrogène proto-carboné mêlé avec trois fois son volume de chlore détonne violemment, même à la lumière diffuse. Il se forme de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. Quand on modère l'action du chlore en le mêlant avec son volume d'acide carbonique, ou qu'on fait arriver lentement par des tubes étroits le chlore dans des vases remplis de gaz des marais, on obtient un liquide huileux qui est le chlorure de carbone C^2Cl^4. Ce chlorure correspond par sa composition au gaz des marais C^2H^4. Avant d'arriver à ce dernier terme de décomposition, le gaz des marais, dont nous représenterons l'équivalent par 4 volumes ou par la formule C^2H^4, peut perdre successivement ses équivalents d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et les échanger contre des équivalents égaux de chlore; d'après M. Dumas, le gaz hydrogène proto-carboné donnerait naissance, sous l'influence du chlore, à la série suivante :

cide phosphoreux ; ce que nous dirons pour cet acide sera applicable à l'acide hypophosphoreux. Sous l'influence de la chaleur les deux éléments de l'eau réagissent sur l'acide phosphoreux ; l'oxigène transforme une certaine quantité de cet acide en acide phosphorique : une partie de l'hydrogène de l'eau se dégage à l'état de liberté, et l'autre se combine au phosphore provenant de la décomposition de l'acide phosphoreux.

3° Si au lieu de traiter le phosphure de calcium par de l'acide chlorhydrique, on le met en contact avec l'eau pure, il se dégage de l'hydrogène phosphoré contenant de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène liquide qui rend le gaz spontanément inflammable ; on constate en outre la production du phosphure d'hydrogène solide et d'une quantité considérable d'hypophosphite de chaux. On peut expliquer facilement la production de ces différents corps.

Lorsqu'on met dans l'eau le phosphure de chaux qui contient le composé $PhCa^3$, il se forme d'abord une certaine quantité de phosphure d'hydrogène liquide PhH^2 ; mais ce corps, en présence de la chaux en excès, éprouve une série de décompositions simultanées qui doivent être exprimées par les formules suivantes :

$$4(PhH^2) + CaO = CaO,PhO + 3PhH^3 ;$$
$$PhH^2 + CaO + HO = CaO,PhO + H^3 ;$$
$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3.$$

Enfin le phosphure d'hydrogène solide peut lui-même, en présence des alcalis, donner des hypophosphites et du phosphure d'hydrogène liquide :

$$CaO + Ph^2H + HO = CaO,PhO + PhH^2.$$

On comprend donc que le phosphure de calcium, dans son contact avec l'eau, puisse produire du phosphure d'hydrogène solide Ph^2H, du phosphure liquide PhH^2, du phosphure gazeux PhH^3, de l'hydrogène libre, et enfin de l'hypophosphite de chaux.

4° Les alcalis caustiques, la chaux, la barite, etc., chauffés avec du phosphore et de l'eau, produisent de l'hydrogène phosphoré qui se trouve mélangé à de l'hydrogène et à du phosphure d'hydrogène liquide. Il se forme encore de l'acide hypophosphoreux qui reste uni à la base.

Dans cette réaction l'eau est décomposée ; ses deux éléments se combinent avec le phosphore pour former de l'acide hypophosphoreux et des phosphures d'hydrogène. Une partie de l'hydrogène peut même se dégager à l'état libre ; c'est ce qu'expriment les formules suivantes :

$$Ph + HO + KO = KO,PhO + H ;$$
$$3Ph + 2HO + 2KO = 2(KO,PhO) + PhH^2 ;$$
$$4Ph + 3HO + 3KO = 3(KO,PhO) + PhH^3.$$

La proportion d'hydrogène libre que l'on retrouve dans l'hydrogène phosphoré préparé par cette méthode, et qui augmente surtout à la

fin de l'opération, peut même provenir de la décomposition des hypophosphites; on sait en effet que ces sels se décomposent par l'ébullition en produisant des phosphates et de l'hydrogène :

$$MO,PhO + 6HO = MO,PhO^5,2HO + 4H.$$

COMBINAISONS DU CARBONE
AVEC L'HYDROGÈNE.

Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont fort nombreuses. Beaucoup d'huiles essentielles, telles que les essences de rose, de citron, de térébenthine, le naphte, le caoutchouc, la naphtaline, etc., sont formées exclusivement de carbone et d'hydrogène.

La plupart des essences oxigénées, chauffées avec l'acide phosphorique anhydre, perdent tout leur oxigène à l'état d'eau, et produisent ainsi des composés de carbone et d'hydrogène.

Plusieurs de ces carbures d'hydrogène offrent des exemples remarquables d'isomérie. Leur étude se présentera naturellement lorsque nous traiterons des matières organiques : nous ne parlerons ici que de trois carbures d'hydrogène, qui sont l'hydrogène proto-carboné C^2H^4, l'hydrogène bi-carboné C^4H^4, et le bi-carbure d'hydrogène C^8H^8.

HYDROGÈNE PROTO-CARBONÉ. C^2H^4.
(GAZ DES MARAIS.)

Propriétés.

L'hydrogène proto-carboné est gazeux, incolore, sans odeur, insoluble dans l'eau. Sa densité est de 0,556. Il brûle avec une flamme bleuâtre, beaucoup moins éclairante que celle du gaz oléfiant.

L'hydrogène proto-carboné mêlé avec trois fois son volume de chlore détonne violemment, même à la lumière diffuse. Il se forme de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. Quand on modère l'action du chlore en le mêlant avec son volume d'acide carbonique, ou qu'on fait arriver lentement par des tubes étroits le chlore dans des vases remplis de gaz des marais, on obtient un liquide huileux qui est le chlorure de carbone C^2Cl^4. Ce chlorure correspond par sa composition au gaz des marais C^2H^4. Avant d'arriver à ce dernier terme de décomposition, le gaz des marais, dont nous représenterons l'équivalent par 4 volumes ou par la formule C^2H^4, peut perdre successivement ses équivalents d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et les échanger contre des équivalents égaux de chlore; d'après M. Dumas, le gaz hydrogène proto-carboné donnerait naissance, sous l'influence du chlore, à la série suivante :

C^2H^4	Gaz des marais ;
C^2H^3Cl	Chlorhydrate de méthylène ;
$C^2H^2Cl^2$	Chlorhydrate de méthylène chloré ;
C^4HCl^3	Chloroforme ;
C^2Cl^4	Chlorure de carbone.

Ces exemples de substitution du chlore à l'hydrogène se reproduiront fréquemment dans l'histoire des matières organiques.

Composition.

Pour déterminer la composition de l'hydrogène proto-carboné, on brûle ce gaz dans l'eudiomètre avec un excès d'oxigène et on le transforme ainsi en eau et en acide carbonique.

L'expérience prouve qu'un volume de gaz des marais pur a besoin, pour brûler, de 2 volumes d'oxigène, et qu'il donne son propre volume d'acide carbonique. On déduit facilement de ces données et de la composition bien connue de l'eau et de l'acide carbonique, la composition même du gaz soumis à l'analyse. Si l'on prend deux volumes de gaz des marais, il faudra, pour les convertir en eau et en acide carbonique, 4 volumes d'oxigène. Dans les 2 volumes d'acide carbonique obtenu, il existe 2 volumes d'oxigène et un certain nombre de volumes de vapeur de carbone, que nous fixerons arbitrairement à 2 volumes, et qui correspondent à un équivalent. Les deux autres volumes d'oxigène employés à la combustion du gaz ont dû nécessairement servir à brûler 4 volumes ou 2 équivalents d'hydrogène : d'où l'on conclut que dans 2 volumes de gaz des marais, il existe 4 volumes d'hydrogène ou 2 équivalents, et un équivalent de carbone ou 2 volumes de vapeur de carbone. Chaque volume de gaz des marais contient donc 2 volumes d'hydrogène et un volume de vapeur de carbone.

On peut vérifier cette composition par le calcul. En effet :

0,4211 = densité de la vapeur de carbone ;
0,1384 = deux fois la densité de l'hydrogène ;

donnent 0,5595 pour la densité calculée de l'hydrogène protocarboné.

Cette densité théorique se confond presque exactement avec la densité trouvée par l'expérience.

La formule C^2H^4 représente 4 volumes ou un équivalent d'hydrogène protocarboné.

État naturel. — Préparation.

L'hydrogène protocarboné, ou *gaz des marais*, prend naissance dans la décomposition spontanée d'un grand nombre de matières organiques, ou dans leur décomposition par la chaleur.

Les eaux boueuses ou stagnantes laissent dégager, quand on les agite, des gaz composés en grande partie d'hydrogène proto-carboné, mêlé à de l'azote, à de l'oxigène et à de l'acide carbonique.

On trouve l'hydrogène protocarboné dans les galeries des mines de houille, où il est mêlé à de l'air et à de l'hydrogène bicarboné; c'est à sa présence surtout qu'il faut attribuer les *feux grisous* qui occasionnent souvent des accidents graves dans les mines.

L'hydrogène protocarboné se trouve dans un état plus ou moins grand de compression dans certains échantillons de sel gemme, d'où il se sépare par l'action de l'eau en faisant entendre une *décrépitation*.

Le gaz des marais se dégage spontanément de la terre dans plusieurs localités, où il est quelquefois employé comme combustible; il s'exhale aussi en quantités considérables des cratères de plusieurs volcans.

Les matières organiques dont la calcination fournit le plus de gaz hydrogène carboné sont les houilles, les corps gras et les résines : toutes ces substances sont très riches en hydrogène et en carbone.

Les sources naturelles ou artificielles de production de l'hydrogène protocarboné sont assez nombreuses pour que quelques chimistes, et particulièrement M. Boussingault, soient portés à croire que ce gaz existe constamment, bien qu'en proportions très faibles, dans l'air atmosphérique.

Le gaz des marais n'était pas connu à l'état de pureté avant les recherches de M. Persoz. Ce chimiste démontra le premier que l'acétate de potasse, chauffé avec de l'hydrate de potasse, donne naissance à de l'acide carbonique qui est retenu par l'alcali, et à de l'hydrogène protocarboné parfaitement pur. M. Persoz obtint encore le même gaz en faisant passer de la vapeur d'acétone sur de l'hydrate de potasse en fusion.

On prépare facilement le gaz des marais pur, en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 10 grammes d'acétate de soude cristallisé, et de 30 à 40 grammes de barite caustique.

Pour obtenir l'hydrogène protocarboné en grande quantité, on peut, d'après M. Dumas, substituer au mélange précédent 4 p. d'acétate de soude cristallisé, 40 p. de potasse en morceaux, et 60 p. de chaux vive. La chaux vive a pour objet d'empêcher la potasse de couler et d'attaquer les cornues de verre. L'opération doit d'ailleurs être conduite avec ménagement.

La théorie de la formation du gaz des marais par l'action des alcalis hydratés sur l'acide acétique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{NaO,C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acétate de soude.}} + BaO = NaO,CO^2 + BaO,CaO^2 + C^2H^4.$$

En résumé, on peut dire que si des éléments de l'acide acétique hydraté on retranche les éléments de l'eau, l'acide acétique se dédouble en acide carbonique et en gaz des marais :

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} - \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} = \underbrace{C^2H^4}_{\text{Gaz des marais.}}.$$

HYDROGÈNE BICARBONÉ. — GAZ OLÉFIANT. C^4H^4.

Propriétés.

L'hydrogène bicarboné est gazeux, incolore, d'une odeur empyreumatique et éthérée; il peut être liquéfié par une pression de quelques atmosphères; il n'a pu jusqu'à présent être solidifié. Sa densité est de 0,9852; il est à peine soluble dans l'eau, et se dissout au contraire assez facilement dans l'acide sulfurique monohydraté; cette propriété permet de le distinguer du gaz des marais.

L'hydrogène bicarboné est combustible, et brûle avec une flamme blanche très éclairante, qui rappelle la flamme des corps gras.

Il est décomposé par la chaleur, donne un dépôt de charbon, et produit le double de son volume d'hydrogène. L'électricité exerce sur ce corps la même action que la chaleur.

La réaction du chlore sur l'hydrogène bicarboné donne naissance à des phénomènes différents, selon qu'on fait agir ces deux gaz l'un sur l'autre à la température ordinaire ou sous l'influence de la chaleur. Si l'on mêle 1 volume d'hydrogène bicarboné et 2 volumes de chlore, et qu'on porte dans ce mélange une allumette enflammée, il se fait un abondant dépôt de charbon et il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique : $CH + Cl = HCl + C$.

Lorsqu'on introduit dans une éprouvette des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné, et qu'on abandonne ce mélange à lui-même à la température ordinaire, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, on voit presque immédiatement les deux gaz se combiner, et donner naissance à une matière huileuse, qui a reçu le nom d'*huile des Hollandais*.

Cette production d'une substance huileuse a fait donner à l'hydrogène bicarboné le nom de *gaz oléfiant*.

La liqueur des Hollandais est formée de volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de chlore. Les expériences de M. Regnault, qui seront décrites dans la chimie organique, prouvent que la liqueur des Hollandais se comporte dans toutes ses réactions comme une combinaison de HCl avec un composé chloré C^4H^3Cl. Sa formule peut donc être écrite de la manière suivante C^4H^3Cl,HCl.

L'hydrogène bicarboné, mêlé à 3 volumes d'oxigène, détone violemment à l'approche d'une bougie allumée; les flacons qui contiennent ce mélange sont ordinairement brisés par la détonation; aussi, quand on l'enflamme, faut-il avoir le soin d'entourer toujours le flacon d'un linge.

Analyse.

On détermine la composition de l'hydrogène bicarboné, en se fondant sur l'analyse de l'eau et de l'acide carbonique, et recherchant la quantité d'oxigène qu'il faut employer pour transformer un volume connu d'hydrogène bicarboné en eau et en acide carbonique.

Un volume de gaz oléfiant exige pour sa combustion trois volumes d'oxigène, et donne deux volumes d'acide carbonique. Deux volumes de ce dernier gaz représentent un équivalent de carbone, et contiennent 2 volumes d'oxigène; le troisième volume d'oxigène a dû être employé à faire de l'eau avec 2 volumes ou un équivalent d'hydrogène. Un volume d'hydrogène bicarboné contient donc un équivalent de carbone et un équivalent ou 2 volumes d'hydrogène; sa combustion peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{CH}_{1\text{ vol.}} + \underbrace{O^3}_{3\text{ vol.}} = \underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + HO.$$

L'analyse de l'hydrogène bicarboné doit être faite, comme celle du gaz des marais, dans un eudiomètre avec un excès d'oxigène. La détonation est très violente et pourrait briser l'eudiomètre, malgré la grande épaisseur de ses parois; il est donc important de ne pas opérer la combustion en une seule fois. Le gaz oléfiant étant introduit dans l'eudiomètre, on y fait passer le tiers ou la moitié de l'oxigène nécessaire à la réaction, et on excite une étincelle à travers le mélange. On ajoute ensuite le reste de l'oxigène, on achève la combustion à l'aide d'une nouvelle étincelle, et le résidu est introduit dans un tube gradué où il est mesuré.

L'analyse du gaz oléfiant peut être vérifiée par le calcul; en ajoutant à 2 volumes de vapeur de carbone, 2 volumes d'hydrogène, on a le nombre 0,9806, qui s'accorde sensiblement avec le nombre 0,9852, fourni directement par l'expérience :

0,8466 = 2 vol. de vapeur de carbone;
0,1384 = 2 vol. d'hydrogène;

0,9850 = 1 vol. d'hydrogène bicarboné.

L'équivalent de l'hydrogène bicarboné est souvent représenté par la formule C^4H^4, qui exprime 4 volumes de ce gaz.

Préparation.

L'hydrogène bicarboné se produit comme l'hydrogène protocarboné, dans la distillation de la plupart des matières organiques.

On l'obtient à l'état de pureté, en portant à l'ébullition un mélange d'une partie d'alcool, et de 4 parties d'acide sulfurique monohydraté.

L'expérience doit être arrêtée lorsque le mélange commence à se carboniser et à dégager de l'acide sulfureux. L'alcool se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique en hydrogène bicarboné et en eau :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + SO^3,HO = SO^3,3HO + C^4H^4.$$

D'après M. Mitscherlich, lorsqu'on fait arriver peu à peu un jet d'alcool à 0,84 de densité dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, et maintenu à 160°, l'alcool se décompose en eau et en gaz oléfiant; ce procédé peut être employé pour la préparation de l'hydrogène bicarboné.

BICARBURE D'HYDROGÈNE DE FARADAY. C^6H^6.

Propriétés.

Ce corps est gazeux, il se liquéfie à un froid de — 18°; sa densité est de 1,9264. Sa flamme est très éclairante; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et les huiles grasses; l'acide sulfurique en dissout jusqu'à cent fois son volume. Il se combine à volumes égaux avec le chlore, et produit un liquide qui a quelque analogie avec la liqueur des Hollandais.

Composition.

On détermine la composition du bicarbure d'hydrogène en le brûlant dans l'eudiomètre avec un excès d'oxigène.

Ce gaz exige pour brûler 6 volumes d'oxigène et donne naissance à de l'eau et 4 volumes d'acide carbonique.

Un volume de ce carbure d'hydrogène doit donc être représenté par C^3H^2. Il est deux fois plus condensé que l'hydrogène bicarboné. La formule C^6H^6 représente un équivalent ou quatre volumes de bicarbure d'hydrogène.

Lorsqu'on décompose les corps gras par la chaleur, on donne naissance à des produits liquides et à différents gaz parmi lesquels on trouve le bicarbure d'hydrogène.

GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉCLAIRAGE AU GAZ.

Une matière organique soumise à l'action d'une température élevée, se décompose en charbon et en substances volatiles ou gazeuses plus ou moins combustibles, dont la flamme est quelquefois très éclairante.

C'est à Lebon, ingénieur français, que sont dues les premières expériences sur l'éclairage au gaz.

Lebon imagina, en 1785, de distiller le bois en vase clos pour en retirer d'une part du charbon et de l'acide acétique, et de l'autre des gaz qu'il fit servir à l'éclairage.

Il démontra que la houille était plus propre que le bois à la fabrication

du gaz d'éclairage; malgré cette observation, il se passa 25 ans avant que le gaz de la houille reçût une application industrielle.

Les premières usines de gaz de houille ont été établies en Angleterre par Mardoch.

On a cherché à remplacer la houille par des résines, des huiles grasses, des huiles de schistes, par des mélanges de goudrons et de vapeur d'eau exposés à une température rouge sur des surfaces de coke. Ces divers procédés n'ont pu soutenir la concurrence avec la distillation de la houille; la houille est en effet une matière abondante, d'un prix peu élevé, et qui donne deux produits, dont l'un est le gaz même de l'éclairage, et l'autre le coke, c'est-à-dire un des meilleurs combustibles que l'on connaisse.

Toutefois on fabrique encore aujourd'hui dans quelques usines un gaz d'éclairage avec des huiles ou des résines, ou en faisant passer un mélange de goudron et de vapeur d'eau sur du coke chauffé au rouge. (Gaz Selligue.)

Le gaz d'huile et de résine est plus éclairant que celui de la houille. Il doit cette propriété à la présence d'une proportion beaucoup plus grande d'hydrogène bicarboné et de divers carbures d'hydrogène volatils. Il ne contient pas d'ailleurs d'hydrogène sulfuré, de sulfure de carbone, ou d'ammoniaque qui se trouvent ordinairement dans le gaz de houille mal épuré.

La distillation de la houille fournit des gaz dont la composition varie avec la température à laquelle la houille a été exposée.

Au commencement de la distillation, le gaz est très riche en hydrogène bicarboné et par conséquent très éclairant; la proportion de ce gaz diminue à mesure que l'opération s'avance, et à la fin les gaz contiennent une quantité considérable d'hydrogène et d'oxide de carbone qui sont peu éclairants.

En analysant un gaz de houille dans la première heure de la distillation, on a trouvé dans ce gaz 13 p. 100 d'hydrogène bicarboné; après 5 heures, le gaz n'en contenait plus que 8 p. 100, et après 10 heures, il était mêlé à 60 centièmes d'hydrogène.

La densité des gaz après la première heure était de 0,620; après 5 heures elle était de 0,50; vers la fin de l'expérience, après 10 heures de calcination, cette densité n'était plus que de 0,345.

Voici, d'après M. Henry, la composition d'un gaz de bonne qualité, provenant d'une usine d'Angleterre et analysé avant d'avoir été épuré.

Hydrogène bicarboné.	8
Hydrogène protocarboné . . .	72
Oxide de carbone.	18
Acide carbonique.	4
Acide sulfhydrique.	3
	100

Le gaz contient toujours en dissolution des vapeurs combustibles qui augmentent son pouvoir éclairant. Ces vapeurs, qui ne se condensent pas entièrement dans les épurateurs et dans les tuyaux de conduite du gaz, sont principalement formées de divers carbures d'hydrogène, parmi lesquels on a surtout signalé la benzine.

L'azote contenu dans toutes les houilles passe dans leur distillation à l'état d'ammoniaque; une très petite partie seulement se transforme en composés cyaniques. D'après M. Jacquemyns, 1 hectolitre d'eau de condensation du gaz produit avec les sels de fer 750 grammes environ de bleu de Prusse.

Le soufre, dont la plus grande partie est contenue dans les houilles à l'état de pyrite, se transforme pendant la distillation en acide sulfhydrique. Cet acide est facilement absorbé par la chaux des épurateurs. On constate la pureté du gaz en l'essayant avec un papier imprégné d'acétate de plomb, qui reste incolore quand le gaz est pur, et qui noircit lorsque le gaz contient de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de carbone ne se forme qu'en proportion très faible et se condense sans doute dans les produits liquides; il est rare qu'il s'en rencontre dans le gaz de houille.

M. D'Arcet a proposé de purifier le gaz en le faisant passer sur de l'acide sulfurique faible, du sulfate de fer ou du plâtre.

M. Penot a conseillé l'emploi du sulfate de plomb dans l'épuration du gaz. M. Mallet a obtenu des résultats satisfaisants, en substituant aux substances précédentes, le chlorure de manganèse provenant des fabriques de chlore. Le gaz épuré par ce dernier procédé ne retient plus d'ammoniaque, ni d'acide sulfhydrique. L'ammoniaque se retrouve tout entière à l'état de chlorhydrate.

Indépendamment des gaz précédents, il se forme pendant la distillation de la houille des composés très divers, tels que la naphthaline, la paranaphthaline, la benzine, des alcalis végétaux d'une nature particulière, etc., etc., qui se condensent, soit dans les goudrons, soit dans les eaux ammoniacales.

L'éclairage par le gaz extrait de la houille est aujourd'hui l'objet d'une exploitation considérable. Nous allons indiquer sommairement les détails de cette fabrication.

Les compagnies exploitent, en général, les houilles dites *demi-grasses*, que l'on préfère aux houilles *grasses* qui sont d'une distillation difficile, et donnent d'ailleurs du goudron en grande abondance. Les houilles *maigres* donnent un coke qui ne s'agglomère pas facilement, et fournissent d'ailleurs peu de gaz (pl. 15, fig. 1).

Les bassins houillers d'Anzin, de Douchy, de Commentry et de Mons alimentent les usines du nord de la France, ainsi que celles de la haute et de la basse Seine. Le *flenu* de Mons se rapproche beaucoup du *cannel-*

coal de Lancashire, qui est le charbon de terre le plus estimé en Angleterre pour la fabrication du gaz.

Le flenu de Mons est inférieur au cannel-coal, quant à la qualité et à la quantité du gaz qu'il produit; mais il donne un coke moins fritté et plus marchand.

Le bassin de St-Étienne fournit à l'industrie des houilles d'excellente qualité pour la fabrication du gaz et qui alimentent les usines du centre et de l'est de la France.

La ville de Paris possède aujourd'hui huit usines qui ont été successivement établies depuis 1818. On a employé à leur organisation, ainsi qu'à la *canalisation* des rues, un capital de plus de trente millions.

La canalisation est développée sur un parcours de plus de 400,000 mètres. Les tuyaux qui conduisent le gaz sont en fonte; depuis quelques années, on emploie aussi des tuyaux en tôle recouverte d'une forte couche de bitume.

Le nombre des cornues employées dans les huit usines peut être évalué en moyenne à 800; leur capacité varie de un hectolitre à un hectolitre et demi, et atteint rarement deux hectolitres; elles sont en fonte ou en terre réfractaire.

Les cornues en terre présentent sur les autres des avantages incontestables. Elles sont moins coûteuses, plus durables, et le charbon qu'on y distille fournit une quantité de gaz supérieure à celle que l'on obtient avec les cornues métalliques.

La houille que l'on destine à la fabrication du gaz est d'abord concassée, puis introduite dans les cornues; on y laisse un vide à peu près égal à la moitié de leur capacité. Cette précaution est nécessaire pour donner un libre développement au coke dont le volume est une fois un tiers, ou une fois et demie celui du charbon qui l'a produit.

L'opération dure ordinairement quatre heures, lorsqu'on opère sur du charbon de bonne qualité. On peut estimer que dans une distillation bien conduite, 100 kilogrammes de charbon fournissent 25 mètres cubes de gaz rendu au gazomètre. Cette quantité de houille est à peu près celle qu'on distille ordinairement. Une seule cornue peut donc produire en vingt-quatre heures 150 mètres cubes de gaz.

Les cornues sont chauffées et maintenues au rouge cerise, soit avec du coke, soit avec du goudron. La distillation d'un hectolitre de charbon exige 75 litres de coke.

Les vapeurs qui se dégagent de la houille en distillation, passent au moyen d'un tuyau de fonte, dit *tuyau montant*, dans un barillet formant une fermeture hydraulique. Le niveau d'eau est sans cesse maintenu dans le barillet par le produit de la condensation des vapeurs; le tuyau qui sert de sortie au gaz fait l'office de *trop-plein*.

Les produits gazeux sont alors conduits dans de larges tuyaux sou-

terrains, communiquant de distance en distance avec des citernes dans lesquelles se condensent l'ammoniaque, les sels ammoniacaux, l'eau, le goudron, etc.

Lorsque la condensation est complète, le gaz est reçu dans l'appareil destiné à l'*épuration*. Les *épurateurs* sont ordinairement des caisses en fonte de 2 mètres et demi à 3 mètres cubes. Ces caisses sont garnies de trois ou quatre plaques en fer percées de trous. On recouvre ces plaques avec de la mousse sur laquelle on place de la chaux éteinte. La caisse est en communication par sa partie inférieure avec un tuyau d'entrée portant une valve de fermeture. Le rebord supérieur de la caisse porte une fermeture hydraulique dans laquelle plonge un couvercle en tôle ou en fonte.

Le gaz parcourt ainsi trois épurateurs; traverse les couches de mousse et de chaux, puis sort par un tuyau branché sur la partie supérieure du couvercle de la dernière caisse; il est reçu dans le gazomètre pour être de là distribué dans les différents quartiers de la ville.

La pression moyenne à laquelle sont soumis les appareils est de 30 lignes : on peut augmenter ou diminuer la pression en donnant plus ou moins d'ouverture aux valves percées sur les tuyaux de sortie.

La dimension des gazomètres varie suivant l'importance des usines. Toutefois, la facilité du service exige qu'on ne dépasse guère une capacité de 70 à 80 mille hectolitres.

La quantité de gaz consommée dans Paris, en 1846, est estimée à 25 millions de mètres cubes, qui ont été produits par environ 100,000 tonnes de houille.

Les 100,000 tonnes de houille ont dû fournir 60 à 65 mille tonnes de coke. Un tiers environ de cette quantité a été consommé pour la distillation de la houille : 40,000 tonnes de coke ont été livrées au commerce et appliquées en grande partie aux usages domestiques.

On évalue à 85 mille, le nombre des becs de gaz qui servent à Paris à l'éclairage public et particulier. Le prix du bec est de six centimes par heure. Chaque bec brûle, en moyenne, 120 litres de gaz par heure, et produit une lumière égale à une fois et demie celle d'une lampe Carcel.

Le prix du mètre cube de gaz vendu au compteur, est de 49 centimes.

Les becs ordinaires sont percés de 20 trous d'un tiers de millimètre : la hauteur de la flamme est de 8 centimètres, celle du verre-cheminée ne doit pas excéder 20 centimètres.

On peut évaluer à plus de 100 mille kilogrammes la quantité de sels ammoniacaux résultant des eaux de condensation des fabriques de gaz de Paris. Une purification plus complète augmenterait encore cette quantité.

On avait espéré pouvoir appliquer le goudron provenant des usines de

gaz aux mêmes usages que l'asphalte et le bitume; mais on n'a pu empêcher jusqu'à présent le goudron de s'amollir à une très basse température. Aussi l'emploie-t-on presque exclusivement au chauffage des cornues.

La proportion de goudron produite par la distillation des houilles varie avec leurs qualités; elle s'élève, en moyenne, à 4 ou 5 p. 100 du poids de la houille.

On cherche à diminuer autant que possible la formation du goudron, parce qu'elle n'a lieu qu'aux dépens de la quantité du gaz et de son pouvoir éclairant.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ OU ARSENIQUÉ. AsH^3.

Propriétés.

L'hydrogène arsenié est gazeux, il se liquéfie à — 30°; sa densité est, d'après M. Dumas, de 2,695. Son odeur est désagréable et fortement alliacée. Il n'exerce aucune action sur la teinture de tournesol. L'eau en dissout à peu près le cinquième de son volume.

Exposé à l'influence de l'air humide, il donne naissance à de l'eau et à un dépôt noir arsénical.

La chaleur le décompose en hydrogène et en arsenic métallique. C'est sur cette propriété qu'est basé l'appareil de Marsh.

L'électricité lui fait éprouver une décomposition semblable.

Il est combustible et brûle avec une flamme blanchâtre; il se forme dans la combustion de ce gaz de l'eau, de l'acide arsénieux et l'on observe en même temps un dépôt d'arsenic. Le chlore, le brome, l'iode le décomposent en s'emparant de son hydrogène. L'action du chlore a lieu avec dégagement de chaleur et une vive lumière. L'expérience doit être faite sur de très petites quantités de gaz et avec beaucoup de prudence pour éviter une explosion.

L'hydrogène arsénié est très vénéneux: Gehlen mourut pour en avoir respiré une petite quantité.

Le soufre, le phosphore, l'étain, le potassium, le sodium décomposent l'hydrogène arsénié sous l'influence de la chaleur, se combinent avec l'arsenic et dégagent l'hydrogène.

L'hydrogène arsénié n'est pas absorbé par les alcalis: il réduit plusieurs sels métalliques, et principalement les sels d'argent. Dans ce cas l'arsenic et l'hydrogène s'oxident en passant à l'état d'eau et d'acide arsénique, tandis que le métal se précipite. Cette réaction a été employée par M. Lassaigne, pour reconnaître l'hydrogène arsénié dans les recherches de médecine légale.

Analyse.

On analyse l'hydrogène arsénié en chauffant ce gaz avec des métaux, tels que le potassium, le sodium, l'étain, qui se combinent à l'arsenic et dégagent l'hydrogène.

On reconnaît, par l'expérience, qu'un volume d'hydrogène arsénié contient un volume et demi d'hydrogène. En retranchant de la densité de l'hydrogène arsénié 2,6950, une fois et demie, la densité de l'hydrogène 0,1038, le reste 2,5912 donne la quantité de vapeur d'arsenic contenue dans un volume d'hydrogène arsénié. Ce dernier nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur d'arsenic trouvée par M. Mitscherlich et représentée par 10,6.

Un volume d'hydrogène arsénié contient donc un volume et demi d'hydrogène, et un quart de volume de vapeur d'arsenic.

La formule AsH^3 représente 1 volume de vapeur d'arsenic et 6 volumes d'hydrogène, ou 4 volumes d'hydrogène arsénié.

Préparation.

On prépare l'hydrogène arsénié par les procédés suivants :

1° En traitant un alliage d'arsenic et d'étain par l'acide chlorhydrique :

$$AsSn^3 + 3HCl = 3SnCl + AsH^3.$$

2° En attaquant un alliage d'arsenic et de zinc par l'acide sulfurique hydraté :

$$AsZn^3 + SO^3,HO = AsH^3 + 3(ZnO,SO^3).$$

D'après M. Soubeiran, l'alliage de zinc et d'arsenic qui sert à cette préparation, peut être obtenu facilement en fondant dans une cornue de grès, des quantités égales de zinc granulé et d'arsenic en poudre. Pour produire l'hydrogène arsénié, on attaque l'alliage par de l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau.

3° En mettant une dissolution arsénieuse en présence de l'hydrogène à l'état naissant.

Le gaz préparé par ces différentes méthodes n'est pas pur; il renferme toujours une certaine quantité d'hydrogène.

L'hydrogène arsénié étant un des gaz les plus délétères que l'on connaisse, on ne saurait prendre trop de précautions en le préparant; la plus légère fuite dans l'appareil deviendrait dangereuse pour l'opérateur.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

CHLORURE D'AZOTE. $AzCl^3$.

Ce corps a été découvert en 1812, par Dulong.

Propriétés.

Le chlorure d'azote est liquide, oléagineux, d'une couleur jaunâtre et d'une odeur piquante. Soumis à un froid considérable, il ne se solidifie pas; on peut le distiller à la température de 71° sans qu'il s'altère; vers 93° il entre en ébullition d'une manière très vive et semble produire une effervescence; entre 96 et 100 il détone violemment et brise les vases qui le contiennent; cette explosion est ordinairement accompagnée d'une production de lumière.

La facilité avec laquelle le chlorure d'azote détone rend ce corps un des plus dangereux que l'on connaisse; aussi ne doit-on le préparer qu'en prenant les plus grandes précautions. Dulong et plusieurs autres chimistes ont été blessés en étudiant les propriétés du chlorure d'azote.

Pour démontrer la force explosive du chlorure d'azote, on en verse une goutte sur un morceau de papier, que l'on chauffe légèrement; il se produit aussitôt une explosion aussi forte que celle d'un coup de fusil.

Le chlorure d'azote peut être mêlé aux corps suivants sans détoner: les dissolutions étendues de potasse, de soude, d'ammoniaque, le soufre, le charbon, le sulfure de carbone, le zinc, l'étain, le cuivre, le mercure, les sulfures métalliques, les acides concentrés, l'azotate d'argent, l'alcool, l'éther, le camphre, le sucre, la gomme, l'amidon, l'indigo, les résines, la cire, le blanc de baleine, le beurre, la graisse.

Il fait explosion avec les corps suivants:

Le phosphore, le phosphure de chaux, l'hydrogène phosphoré, le sélénium, l'arsenic, le deutoxide d'azote, la potasse caustique, l'ammoniaque concentrée, la plupart des huiles, l'essence de térébenthine, le caoutchouc, les stéarates à base d'oxide de mercure, d'argent et de cuivre.

Préparation.

On obtient le chlorure d'azote en faisant réagir le chlore sur le sel ammoniac:

$$AzH^3,HCl + Cl^6 = 4HCl + AzCl^3.$$

On obtient ce corps sans danger en introduisant une dissolution saturée de sel marin dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans une capsule contenant du mercure.

On verse avec précaution la dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, de manière qu'elle se tienne au-dessus du sel marin, et l'on y fait arri-

ver lentement du chlore. Il se forme bientôt des gouttes huileuses de chlorure d'azote qui tombent au fond de l'entonnoir et qui se trouvent entourées de dissolution de sel marin. Le sel marin est employé, afin de soustraire le chlorure d'azote au contact du chlorhydrate d'ammoniaque qui le décomposerait. Pour retirer le chlorure d'azote, on enlève l'entonnoir, en bouchant son extrémité avec le doigt; on fait tomber le chlorure d'azote dans un vase de verre assez mince, pour que les éclats soient sans danger pour l'opérateur, en cas d'explosion.

IODURE D'AZOTE.

L'iode et le gaz ammoniac forment en se combinant directement un liquide brun qui a pour formule $(AzH^3)^3,I^2$. Ce composé mis dans l'eau donne naissance à une poudre noire fulminante, qu'on obtient d'une manière plus simple en agitant directement de l'iode, avec un excès d'ammoniaque liquide et lavant le précipité avec de l'eau.

On a donné à ce composé le nom d'iodure d'azote; mais les nouvelles expériences de M. Bineau semblent établir la présence de l'hydrogène dans cette matière fulminante et lui assigner la formule: $AzHI^2$. Cette formule se représente par de l'ammoniaque dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène auraient été remplacés par 2 équivalents d'iode.

L'iodure d'azote est noir, solide, très détonant; toutefois il perd cette propriété quand il se trouve en présence d'un excès d'ammoniaque.

Il se décompose avec explosion lorsqu'on le frotte, même sous l'eau. Quand il est sec, il est presque intangible; il suffit de le jeter sur l'eau pour le faire détoner. Une légère vibration, une température peu élevée, déterminent sa décomposition. L'iodure d'azote est encore plus dangereux à manier que le chlorure d'azote.

Préparation.

On prépare en général l'iodure d'azote en versant de l'ammoniaque caustique sur l'iode réduit en poudre fine, et laissant les deux corps en contact pendant un quart d'heure environ. L'iode est transformé en une poudre noire qu'on lave avec soin, et qu'on fait sécher sur un filtre. Cette préparation ne doit être faite que sur de très petites quantités: quand l'iodure d'azote est encore humide, on le fractionne sur différents papiers pour rendre sa détonation moins dangereuse. Chaque papier ne doit contenir que un ou deux centigrammes d'iodure d'azote.

D'après M. Mitscherlich, on peut encore préparer l'iodure d'azote en dissolvant l'iode dans l'eau régale, et en versant dans la liqueur un excès d'ammoniaque; le corps noir qui se précipite est l'iodure d'azote.

Sérullas a obtenu l'iodure d'azote en dissolvant d'abord l'iode dans l'alcool, y versant ensuite de l'ammoniaque et ajoutant de l'eau dans la liqueur jusqu'à ce que l'iodure d'azote se précipite.

Ce corps ainsi préparé est beaucoup moins détonant que celui qui a été obtenu par les méthodes précédentes.

AZOTURE DE SOUFRE. AzS^3.

L'azoture de soufre a été découvert par M. Soubeiran.

Propriétés.

L'azoture de soufre est pulvérulent, d'un jaune pur, sans odeur, d'une saveur âcre. Si on le chauffe lentement, il se décompose vers 140° en soufre et en azote, sans produire de détonation; mais si on le porte rapidement à une température élevée, il donne lieu, au contraire, à une déflagration violente.

M. Soubeiran a fait connaître un azoture de soufre de couleur verte, qui n'est qu'une modification isomérique de l'azoture jaune, et se change en ce dernier composé lorsqu'on l'expose à 100°.

L'eau froide agit lentement sur le sulfure d'azote, et le transforme en acide hyposulfureux et en ammoniaque. L'alcool dissout de petites quantités de sulfure d'azote : ce corps est un peu plus soluble dans l'éther qui le laisse cristalliser en s'évaporant. Il se combine avec les sulfures alcalins en produisant des sulfosels.

Préparation.

On prépare le sulfure d'azote en traitant par l'eau le chlorure de soufre bi-ammoniacal. Ce dernier corps se transforme rapidement en sulfure d'azote, en ammoniaque et en chlorhydrate d'ammoniaque :

$$3(SCl,2AzH^3) = AzS^3 + 3(AzH^3,HCl) + 2AzH^3.$$

Pour débarrasser le sulfure d'azote du soufre qu'il retient quelquefois, on le lave avec de l'éther, et on le dessèche ensuite dans le vide; il est important de le laver promptement pour le soustraire à l'action de l'eau qui l'altère.

AZOTURE DE PHOSPHORE. $PhAz^3$.

Ce corps est remarquable par son indifférence et sa fixité. Il est blanc, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, entièrement fixe et infusible; chauffé à l'air il se transforme en acide phosphorique.

L'azoture de phosphore est attaqué lentement par l'acide azotique, et détone lorsqu'on le chauffe avec des azotates.

Préparation.

On prépare l'azoture de phosphore en calcinant dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène, du chlorure de phosphore ammoniacal : il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène, et l'azoture de phosphore reste comme produit fixe.

$$PhCl^3,5AzH^3 = PhAz^2 + 3(AzH^3,HCl) + H^4.$$

L'azoture de phosphore se forme encore, selon MM. Wœhler et Liebig, par l'action de la chaleur sur le perchlorure de phosphore ammoniacal.

D'après M. Gerhardt, le composé que M. H. Rose a décrit sous le nom d'*azoture de phosphore* et dont nous avons indiqué les propriétés, contiendrait de l'hydrogène, et devrait être représenté par la formule $PhAz^2H$. Sa formation avec le perchlorure de phosphore aurait lieu comme l'indique l'équation suivante :

$$PhCl^5 + 2AzH^3 = 5HCl + PhAz^2H.$$

Le composé $PhAz^2H$ que M. Gerhardt appelle *phospham* est décomposé par l'hydrate de potasse en fusion, et converti en ammoniaque et en phosphate de potasse ordinaire.

L'eau, à une température élevée, donne avec le phospham de l'ammoniaque et de l'acide métaphosphorique.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

CHLORURES D'IODE.

Les chlorures d'iode sont au nombre de deux seulement, et d'ailleurs peu connus.

Le protochlorure ICl est liquide, d'une couleur rougeâtre, soluble dans l'eau, d'où l'éther le sépare sans altération. On le prépare directement avec le chlore et un excès d'iode. Le perchlorure ICl^3 se forme par l'action d'un excès de chlore sur l'iode sec.

Le chlorure d'iode ICl^3 est solide et cristallisable, d'une couleur jaune. Il est déliquescent, et répand à l'air des fumées blanches qui rappellent l'odeur du chlore et de l'iode. L'acide sulfurique le précipite de sa dissolution aqueuse.

Lorsqu'on dissout dans l'eau le perchlorure d'iode et qu'on sature la dissolution par du carbonate de soude, il se forme du chlorure de sodium et de l'iodate de soude ; il se précipite en même temps une grande quantité d'iode.

Si l'on fait passer du chlore dans de l'eau qui tient de l'iode en suspension, il se forme d'abord du perchlorure d'iode ICl^3 ; sous l'influence d'un grand excès de chlore et d'une proportion d'eau considérable, la liqueur se décolore et ne contient plus alors que de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique.

CHLORURES DE SOUFRE.

Le chlore forme avec le soufre cinq combinaisons; trois seulement sont connues à l'état de liberté, savoir :

Le protochlorure. . . . S^2Cl ;
Le bichlorure . . . . . SCl ;
Chlorure intermédiaire. S^4Cl^3.

Les deux autres chlorures ont pour formules : SCl^2 et SCl^3.

On admet généralement que les chlorures de soufre produisent, en se décomposant dans l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfureux, et que ce dernier acide se change ensuite en acide sulfureux et en soufre; mais il résulte des expériences récentes de MM. Gélis et Fordos, que l'acide hyposulfureux ne se rencontre jamais dans les produits de la décomposition des chlorures de soufre par l'eau, et que le soufre, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux sont des produits secondaires résultant de l'altération des acides de la série thionique qui prennent d'abord naissance.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE S^2Cl.

Ce protochlorure est liquide, jaune, fumant à l'air, d'une odeur piquante et fétide, d'une densité de 1,628. Il entre en ébullition à 139°, et distille à cette température sans s'altérer. Sa densité de vapeur est de 4,65.

Le soufre et le phosphore se dissolvent dans le protochlorure de soufre.

Préparation.

On le prépare en faisant arriver du chlore bien sec dans une éprouvette, au fond de laquelle se trouve une certaine quantité de fleur de soufre.

Avant que tout le soufre soit transformé en protochlorure, on décante le liquide jaune qui s'est produit et on le soumet à la distillation, qu'on a soin de ne pas pousser trop loin, pour éviter de volatiliser du soufre.

Cette opération a pour but de débarrasser le protochlorure de soufre d'une certaine quantité de soufre non combiné qu'il tient en dissolution.

BICHLORURE DE SOUFRE. SCl.

Propriétés.

Le bichlorure de soufre a une odeur vive pénétrante et désagréable, une saveur forte, une couleur d'un rouge grenat foncé; il est liquide à la température ordinaire et peut cristalliser par le froid. Sa pesanteur spécifique est de 1,625, celle de sa vapeur de 3,549.

Le bichlorure de soufre se décompose par l'ébullition et dégage du chlore; cependant, d'après M. Marchand, l'ébullition du bichlorure de

soufre à 64° se maintient constante si l'on fait passer dans le liquide un courant rapide de chlore sec.

Le bichlorure de soufre mis en contact avec l'air répand des vapeurs très épaisses. Un grand nombre de corps peuvent en opérer la décomposition. La plupart des métaux le décomposent en produisant à la fois des sulfures et des chlorures; ainsi, lorsqu'on l'agite avec du mercure, la surface de ce métal se ternit, il se manifeste une chaleur très vive, et bientôt, à la place du mercure et du chlorure de soufre, on ne trouve plus qu'une masse grise, qui est un mélange de sulfure et de chlorure de mercure.

D'après MM. Fordos et Gélis, le bichlorure de soufre aurait pour formule S^5Cl^5 et correspondrait à l'acide pentathionique S^5O^5. Le bichlorure de soufre se transformerait dans l'eau, à une basse température en acide chlorhydrique et en acide pentathionique : $S^5Cl^5 + 5HO = 4HCl + S^5O^5$.

Préparation.

On prépare le bichlorure de soufre en traitant le soufre ou le protochlorure de soufre par un excès de chlore.

On introduit le protochlorure de soufre dans une éprouvette que l'on entoure de glace ou d'eau froide, et l'on y fait arriver un courant de chlore. Le protochlorure absorbe une grande quantité de chlore et devient rouge en augmentant de volume. Il se forme au fond de ce liquide rouge, ainsi que dans le tube qui conduit le gaz, des cristaux de bichlorure de soufre SCl.

CHLORURE DE SOUFRE INTERMÉDIAIRE.

Le bichlorure de soufre se décompose avec une grande facilité, lorsqu'on le chauffe; son point d'ébullition s'élève rapidement de 64° à 78°, et reste ensuite stationnaire à cette température.

Le liquide d'un jaune orangé foncé que l'on obtient ainsi, paraît être un chlorure de soufre particulier dont la formule est S^4Cl^3. Sa composition permet de le considérer comme une combinaison des deux chlorures précédents : ($S^4Cl^3 = S^2Cl + S^2Cl^2$.)

CHLORURE DE SOUFRE SCl^2.

Ce chlorure de soufre, qui correspond par sa composition à l'acide sulfureux, n'existe pas à l'état isolé, mais seulement combiné avec quelques chlorures métalliques, et principalement avec le perchlorure d'étain. Ce dernier composé, découvert par M. H. Rose, a pour formule : $SnCl^2$, $2SCl^2$.

CHLORURE DE SOUFRE. SCl^3.

La combinaison de chlore et de soufre, représentée par la formule SCl^3, est celle qui contient le plus de chlore; elle correspond à l'acide sulfurique. Le chlorure SCl^3 n'est pas connu à l'état de liberté : il existe dans le composé $SCl^3,5SO^3$ qu'on obtient, suivant M. H. Rose, en mêlant le chlorure SCl avec de l'acide sulfurique de Nordhausen et en distillant le mélange.

Les premiers produits qui se volatilisent sont de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre; la combinaison $SCl^3,5SO^3$ distille ensuite, et il ne reste bientôt que de l'acide sulfurique monohydraté dans la cornue : la combinaison $SCl^3,5SO^3$ contient d'abord un excès d'acide sulfurique que l'on sépare par une seconde distillation.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE PHOSPHORE.

Le chlore s'unit au phosphore en deux proportions pour former le protochlorure de phosphore $PhCl^3$ et le perchlorure de phosphore, $PhCl^5$.

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^3$.

Ce corps est liquide, incolore; il fume à l'air; bout à 78°.

Sa densité est de 1.45 et celle de sa vapeur est de 4.742.

1 vol. de vapeur de ce corps contient 1/4 de vol. de vapeur de phosphore, et 1 1/2 vol. de chlore.

1,081 = ¼ de la densité de la vapeur de phosphore ;
3,660 = 1 ½ la densité du chlore.

4,741

La formule $PhCl^3$ représente donc 4 volumes de protochlorure de phosphore, ou 1 vol. de vapeur de phosphore et 6 vol. de chlore.

Le protochlorure de phosphore dissout le phosphore; cette dissolution, jetée sur du papier, s'évapore rapidement et laisse un résidu de phosphore qui détermine l'inflammation du papier.

L'action de l'eau sur les deux chlorures de phosphore constitue un des points les plus importants de leur histoire.

L'eau décompose le protochlorure de phosphore, et le transforme en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux :

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

La préparation de l'acide phosphoreux est fondée sur cette réaction : il suffit d'évaporer la liqueur à sec pour obtenir l'acide phosphoreux pur.

Préparation.

On obtient le protochlorure de phosphore en faisant passer un courant de chlore sec sur du phosphore que l'on doit toujours maintenir en grand excès. On place le phosphore dans une petite cornue tubulée. Le courant de chlore sec arrive par la tubulure de la cornue, et le chlorure de phosphore se condense dans un ballon adapté à la coruue (pl. 13, fig. 5).

La réaction se détermine à la température ordinaire, et est accompagnée de chaleur et de lumière. On l'active en plaçant quelques charbons sous la cornue contenant le phosphore. Pour débarrasser le protochlorure de phosphore du phosphore qu'il a dissous, on le distille à une douce chaleur dans une cornue de verre, en prenant la précaution d'opérer dans des vases parfaitement desséchés.

On peut aussi obtenir le protochlorure de phosphore en distillant un mélange de phosphore et de protochlorure de mercure.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^5$.

Ce corps est blanc, solide et cristallin : il entre en ébullition à 148°. Soumis à une légère pression, il fond facilement et cristallise par le refroidissement en prismes incolores et transparents.

Ce chlorure est décomposé par l'eau, et transformé en acide phosphorique : $PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl$. Cette réaction se fait avec un dégagement de chaleur assez considérable pour qu'une partie de l'eau et du perchlorure de phosphore se volatilise.

La densité de vapeur du perchlorure de phosphore varie dans des limites assez étendues avec la température à laquelle on opère cette détermination. D'après M. Cahours, cette densité qui est 4,99 à 190°, descend peu à peu jusqu'à 3,650, à mesure que la température s'élève, et ne demeure constante qu'à partir de 290°.

Dans un volume de perchlorure de phosphore, il y a *un huitième* de volume de vapeur de phosphore = 0,540 et *un volume et un quart* de chlore = 3,050 : la formule $PhCl^5$ représente, par conséquent, *un volume* de vapeur de phosphore et *dix volumes* de chlore condensés en *huit volumes*.

Pour faire disparaître l'anomalie que présente le groupement moléculaire du perchlorure de phosphore, M. Cahours a proposé de considérer ce composé comme une combinaison de protochlorure de phosphore et de chlore. Dans cette hypothèse, un volume de perchlorure de phosphore serait le produit de la combinaison d'un demi-volume de vapeur de protochlorure de phosphore et d'un demi-volume de chlore, et l'équivalent $PhCl^3, Cl^2$ serait formé par la combinaison de 4 volumes de protochlorure

de phosphore et de 4 volumes de chlore représentant 8 volumes. Plusieurs faits semblent venir à l'appui de cette manière de voir et indiquer que dans le perchlorure de phosphore deux équivalents de chlore sont retenus par le phosphore avec moins d'affinité que les trois autres équivalents ; et qu'on peut les remplacer par du soufre, de l'oxigène, du brome.

La vapeur d'eau produit avec le perchlorure de phosphore le composé $PhCl^3O^2$ ou *chloroxide de phosphore*, découvert par M. Wurtz.

Le chloroxide de phosphore est un liquide incolore et très limpide. Son odeur forte et irritante rappelle celle du protochlorure de phosphore. Sa densité est de 1,7 à 12°. Il répand des fumées blanches à l'air. Mis en contact avec l'eau, il tombe d'abord au fond de ce liquide, et se dissout ensuite en développant beaucoup de chaleur et en se décomposant en acides chlorhydrique et phosphorique :

$$PhCl^3O^2 + 3HO = 3HCl + PhO^5.$$

Le chloroxide de phosphore s'obtient facilement en abandonnant du perchlorure de phosphore dans un ballon à long col, dans lequel on introduit en même temps un tube rempli d'eau. Le perchlorure se trouve ainsi exposé dans une atmosphère de vapeur aqueuse, et se transforme peu à peu en chloroxide en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Le *chlorosulfure de phosphore* a été découvert par Sérullas ; il s'obtient en soumettant le perchlorure de phosphore à l'action de l'acide sulfhydrique ; sa formule est $PhCl^3S^2$; il est liquide, légèrement jaunâtre ; lorsqu'on le chauffe, il devient incolore. Ce liquide réfracte fortement la lumière et bout à 128°. L'eau ne le décompose pas. Les oxides alcalins le transforment en sulfoxiphosphates. Il se produit en même temps un chlorure métallique :

$$PhCl^3S^2 + 6NaO = (NaO)^3,PhO^3S^2 + 3NaCl.$$

M. Gerhardt a fait remarquer que lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac sec sur du perchlorure de phosphore, il se dégage d'abord de l'acide chlorhydrique, et il se produit ensuite un mélange de sel ammoniac et d'une substance particulière que l'on peut appeler *chloroxidure de phosphore*, qui a pour formule $PhCl^3(AzH^2)^2$. Ce corps diffère du perchlorure de phosphore en ce que deux équivalents de chlore sont remplacés par deux équivalents d'amidogène AzH^2.

En s'appuyant sur ces différents faits, M. Cahours a été conduit à examiner l'action du perchlorure de phosphore sur quelques substances organiques volatiles. A l'aide de ce réactif, il a pu reproduire des composés chlorés obtenus déjà par d'autres méthodes, et même engendrer des combinaisons nouvelles ; c'est ainsi qu'en distillant du perchlorure de phosphore avec les acides benzoïque, cinnamique, cuminique, etc., M. Cahours a obtenu les chlorures de benzoïle, de cinnamile, de cumyle, etc.

Ce que nous allons dire des sulfures de phosphore est extrait d'un travail important que M. Berzélius a publié récemment sur ces composés.

SOUS-SULFURE DE PHOSPHORE. Ph^2S.

Propriétés.

Ce corps est liquide et incolore; il fume à l'air, et paraît avoir la consistance d'une huile grasse; il distille sans altération lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air. Il peut cristalliser par le froid.

Quand il est absorbé par des corps poreux, il s'enflamme à l'air.

Le sous-chlorure de phosphore se décompose lentement sous l'influence de l'eau bouillante, donne naissance à de l'acide sulfhydrique et à de l'acide phosphorique.

L'alcool et l'éther ne le dissolvent pas. Les alcalis le décomposent en produisant des sulfures et des phosphates.

Préparation.

On prépare le sous-sulfure de phosphore en chauffant au dessous de 100° un mélange de deux équivalents de phosphore et d'un équivalent de soufre.

PROTOSULFURE DE PHOSPHORE. PhS.

Propriétés.

Le protosulfure de phosphore est liquide, d'un jaune clair, d'une consistance huileuse; il réfracte fortement la lumière: son odeur fétide et repoussante rappelle celle du chlorure de soufre. Il cristallise par le froid; il est lumineux dans l'obscurité. Il brûle facilement à l'air sous l'influence d'une température peu élevée.

Le protosulfure de phosphore s'enflamme spontanément lorsqu'on le laisse tomber sur un corps poreux.

Ce corps, abandonné à l'air humide, se transforme peu à peu en acides phosphorique et sulfurique hydratés : lorsqu'on l'expose à l'influence de l'air sec, il produit, en se décomposant, de l'acide phosphorique et une combinaison d'acide phosphorique et d'acide sulfurique anhydre avec l'oxide de phosphore. En traitant cette combinaison par l'eau, on obtient de l'oxide de phosphore sous la forme d'un précipité jaune; M. Berzélius considère cette réaction comme pouvant produire facilement l'oxide de phosphore.

Les alcalis forment avec le protosulfure de phosphore des sulfures et des phosphates.

Le protosulfure de phosphore se combine avec les sulfures alcalins, et produit des sulfosels dans lesquels il se trouve dans un état isomérique particulier.

Préparation.

On obtient le protosulfure de phosphore en chauffant au-dessous de 100° un équivalent de soufre et un équivalent de phosphore.

Sa densité de vapeur étant 8,157, un volume de sesquichlorure est formé de :

2 volumes de vapeur de carbone = 0,8466
3 volumes de chlore. . . . . = 7,3200

Densité théorique du sesquichlorure de carbone. . 8,1666

La formule C^4Cl^6 représente 4 volumes de vapeur de sesquichlorure de carbone.

Préparation.

On obtient le sesquichlorure de carbone en épuisant l'action du chlore soit sur le gaz hydrogène bi-carboné (M. Faraday), soit sur l'éther chlorhydrique sous l'influence de la radiation solaire (M. Laurent).

Le sesquichlorure de carbone se forme encore quand on fait réagir un excès de chlore sur l'éther sulfurique, sous l'influence de la lumière.

L'éther perchloré se décompose à 300° en sesquichlorure de carbone, et en aldéhyde chlorée, d'après l'équation :

$$\underbrace{2C^4Cl^5O}_{\text{Ether chloré.}} = \underbrace{C^4Cl^6}_{\text{Sesquichlorure de carbone.}} + \underbrace{C^4Cl^4O^2}_{\text{Aldéhyde chlorée.}}$$

Ce mode de formation du sesquichlorure de carbone a été signalé par M. Malaguti.

PROTOCHLORURE DE CARBONE. C^4Cl^4.

Le protochlorure de carbone est liquide, incolore, d'une densité de 1,5. Un froid de 18° ne le solidifie pas. D'après M. Regnault, il entre en ébullition à 120°. Sa densité de vapeur est de 5,724.

Ce corps est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique; mais l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles le dissolvent facilement.

L'hydrogène et la plupart des métaux le décomposent, à une température élevée, en chlore et en sous-chlorure C^4Cl^2.

Le protochlorure de carbone, exposé à la lumière dans une atmosphère de chlore, sous une couche d'eau, se transforme, selon M. Kolbe, en sesquichlorure de carbone, en acide chloracétique et en acide chlorhydrique :

$$C^4Cl^4 + Cl^2 + 4HO = \underbrace{C^4Cl^3O^3,HO}_{\text{Acide chloracétique.}} + 3HCl.$$

Pendant que cette réaction s'accomplit, il s'en produit une autre dans laquelle le protochlorure de carbone se change en sesquichlorure par une simple absorption de chlore : $C^4Cl^4 + Cl^2 = C^4Cl^6$.

Le protochlorure de carbone C^4Cl^4, désigné récemment par M. Malaguti sous le nom de *Chloréthose*, peut se combiner directement, non seu-

lement avec deux équivalents de chlore pour constituer le sesquichlorure de carbone C^4Cl^6, nommé chlorure de chloréthose C^4Cl^4,Cl^2, mais s'unir encore à deux équivalents de brome pour former le *bromure de chloréthose* C^4Cl^4, Br^2.

Ainsi le sesquichlorure de carbone paraît, comme le perchlorure de phosphore, contenir le chlore sous deux états différents; deux équivalents de chlore peuvent être, en effet, éliminés facilement par la chaleur ou l'action des sulfures alcalins, ou bien être remplacés par deux équivalents de brome.

Ces considérations intéressantes, établies d'abord par M. Regnault et étendues ensuite par M. Malaguti, seront développées avec détail lorsque nous traiterons de l'action du chlore sur les éthers.

Composition.

Un volume de proto-chlorure de carbone est formé de:

2 volumes de vapeur de carbone	= 0.8466
2 volumes de chlore.	= 4,8800
	5,7266

La formule C^4Cl^4 représente 4 volumes de vapeur.

Préparation.

M. Faraday a découvert le protochlorure de carbone en faisant passer le sesquichlorure C^4Cl^6 en vapeur à travers un tube rempli de fragments de verre et chauffé jusqu'au rouge.

Le protochlorure de carbone peut être obtenu à l'état de pureté, par un procédé qui a été indiqué par M. Regnault.

On verse lentement une dissolution alcoolique de sesquichlorure de carbone dans une solution également alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium saturée d'hydrogène sulfuré. En chauffant légèrement, une réaction des plus vives ne tarde pas à se manifester; il se produit un dégagement d'acide sulfhydrique et une précipitation de chlorure de potassium. Quand l'effervescence a cessé, on distille la liqueur alcoolique et on mêle le produit distillé avec plusieurs fois son volume d'eau, qui en sépare aussitôt du protochlorure de carbone qui tombe au fond du verre. On redistille ce chlorure sur une nouvelle quantité de sulfhydrate de sulfure, et on l'obtient alors dans un état complet de pureté.

Dans l'expérience précédente, deux équivalents de chlore du sesquichlorure de carbone déplacent deux équivalents de soufre du sulfhydrate de sulfure. Ce soufre se précipite ou se dissout dans le sulfhydrate de sulfure, si ce dernier est en excès; l'acide sulfhydrique qui était uni au sulfure de potassium se dégage, et le sesquichlorure C^4Cl^6 est ramené à l'état de chlorure C^4Cl^4. Cette décomposition est représentée par l'équation suivante: $C^4Cl^6 + 2KS,HS = 2S + 2KCl + 2HS + C^4Cl^4$.

Les éléments de l'alcool n'interviennent pas dans cette réaction.

M. Pierre a obtenu le protochlorure de carbone en traitant par une dissolution alcoolique de potasse le composé C^4HCl^5 provenant de l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais. Il se forme dans cette réaction de l'eau, du chlorure de potassium et du protochlorure de carbone :

$$C^4HCl^5 + KO = HO + KCl + C^4Cl^4.$$

SOUS-CHLORURE DE CARBONE. C^4Cl^2.

Ce chlorure de carbone a été trouvé par M. Julin et analysé par MM. Faraday et Phillips. M. Regnault est parvenu à le reproduire en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge les deux chlorures de carbone précédents ou le perchlorure C^2Cl^4.

Il se dégage du chlore, et l'on trouve dans la partie froide du tube des aiguilles blanches, soyeuses, qu'on enlève à l'aide de l'éther, et qu'on purifie par une nouvelle distillation.

Ce composé se présente en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, presque sans odeur, et insipides; il bout à une température élevée. Une chaleur blanche le décompose complétement en chlore et en charbon.

PERCHLORURE DE CARBONE. C^2Cl^4.

Le perchlorure de carbone est liquide, incolore, d'une odeur piquante, qui a de l'analogie avec celle du sesquichlorure de Faraday.

Sa pesanteur spécifique est de 1,6. Il bout, sans s'altérer, à 78°. La densité de sa vapeur est de 5,415.

A une température rouge, il se décompose et donne des combinaisons moins chlorurées, et principalement le chlorure de carbone C^4Cl^4.

La potasse en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool est sans action sur ce corps. Il en est de même d'une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium qui change au contraire facilement le sesquichlorure de Faraday C^4Cl^6 en chlorure C^4Cl^4.

D'après M. Regnault, si l'on fait passer de la vapeur de perchlorure de carbone dans un tube de verre chauffé au rouge sombre, on obtient un chlorure de carbone isomère avec le sesquichlorure de Faraday, mais dont la densité est de 4,082.

M. Kolbe a reconnu que le perchlorure de carbone forme avec l'acide sulfureux un composé cristallisable qui a pour formule $(SO^2)^2,C^2Cl^4$.

Le perchlorure de carbone C^2Cl^4 est formé de 92,2 de chlore et de 7,8 de carbone. Un volume de sa vapeur contient :

1 volume de vapeur de carbone	= 0,4233
2 volumes de chlore	= 4,8800
	5,3033

La formule C^2Cl^4 représente 4 volumes de vapeur de perchlorure de carbone.

Préparation.

Le perchlorure de carbone a été découvert par M. Regnault, qui l'a obtenu par l'action prolongée d'un excès de chlore sur l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois ou sur le chloroforme.

Cette réaction se fait assez difficilement, même au soleil.

On exécute cette préparation en plaçant le chloroforme dans une cornue tubulée munie de son récipient, et en faisant arriver par la tubulure un courant de chlore dans le liquide. On facilite la réaction en chauffant légèrement la cornue, et on distille à plusieurs reprises la liqueur dans un courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide chlorhydrique. Le liquide, après avoir été agité avec un peu de mercure qui lui enlève du chlore libre, est soumis à la distillation.

Selon M. Kolbe, on obtient facilement le perchlorure de carbone, en faisant passer dans un tube de porcelaine rouge du chlore saturé de vapeurs de sulfure de carbone. Le produit de cette réaction, qui est un mélange de chlorure de soufre et de perchlorure de carbone, est reçu dans un récipient entouré de glace, et communiquant avec le tube de porcelaine. On le mêle avec une dissolution concentrée de potasse caustique ou avec du lait de chaux, qui décomposent le chlorure de soufre sans faire éprouver d'altération au perchlorure de carbone.

Une distillation sépare ce dernier composé de tous les corps étrangers qu'il pourrait contenir.

CHLORURE DE CARBONE. $C^{20}Cl^8$.

Ce chlorure a été obtenu par M. Laurent, en soumettant la naphtaline à l'action du chlore. La naphtaline $C^{20}H^8$ perd 8 équivalents d'hydrogène qui produisent de l'acide chlorhydrique et sont remplacés par 8 équivalents de chlore.

Après avoir traité la naphtaline par un excès de chlore, on distille le produit, on le fond et on y fait passer un nouveau courant de chlore en excès, sous l'influence de la chaleur et de la lumière solaire. Le produit de cette réaction est traité par l'éther, et le résidu est dissous dans l'huile de pétrole bouillante, qui laisse cristalliser, en se refroidissant, le chlorure de carbone $C^{20}Cl^8$ sous la forme d'aiguilles à 4 pans, fusibles à 172°, volatiles sans décomposition, et inattaquables par une dissolution alcoolique de potasse.

CHLORURE D'ARSENIC. $AsCl_3$.

Ce composé est liquide, plus lourd que l'eau, bout à 132°; il est très vénéneux; l'eau le décompose et le transforme en acide arsénieux $AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$.

Préparation.

On obtient le chlorure d'arsenic en faisant passer un courant de chlore sur de l'arsenic.

L'affinité du chlore pour l'arsenic est telle, que ce dernier corps s'enflamme lorsqu'on le jette dans un flacon de chlore sec.

On ne connaît pas jusqu'à présent de chlorure d'arsenic correspondant à l'acide arsenique.

CHLORURE DE BORE. BCl^6.

Ce corps est gazeux, sa densité est de 3,942; il fume à l'air; l'eau le décompose: $BCl^6 + 6HO = BO^6 + 6HCl$.

Préparation.

On l'obtient par deux procédés :

1° En soumettant le bore à l'action directe du chlore : la combinaison se fait avec incandescence ;

2° En faisant passer un courant de chlore sur un mélange de charbon et d'acide borique ; il se forme alors de l'oxide de carbone et du chlorure de bore.

On remarquera que dans ce cas on fait intervenir deux affinités pour décomposer l'acide borique; celle du chlore pour le bore, et celle du carbone pour l'oxigène; le chlore seul ne décomposerait pas l'acide borique.

CHLORURE DE SILICIUM. $SiCl^3$.

Le chlorure de silicium est liquide; il bout à 50°, il est plus lourd que l'eau : la densité de sa vapeur est de 5,939, l'eau le décompose et le transforme en acide silicique et en acide chlorhydrique:

$$SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HCl.$$

Préparation.

On obtient le chlorure de silicium en soumettant un mélange de silice et de charbon très divisé à l'action du chlore sec.

Le chlorure de silicium est devenu un corps intéressant depuis que M. Ebelmen l'a employé pour produire de la silice hydratée et de l'éther silicique.

On le prépare avec de la silice obtenue par précipitation, qui est lavée et séchée, puis mêlée intimement avec les 3/4 de son poids de noir de fumée et une quantité d'huile suffisante pour en former une pâte ductile.

On fait avec cette pâte des boulettes de la grosseur d'une noisette que l'on saupoudre de poussière de charbon, qui les empêche d'adhérer les unes aux autres. Ces boulettes sont calcinées au rouge sombre dans un creuset couvert, jusqu'à cessation de vapeurs inflammables. Une fois refroidies, on les introduit dans une cornue de grès tubulée vernissée in-

térieurement (pl. 12, fig. 2). On fait arriver le chlore sec dans la cornue par un tube de porcelaine *tt*, assez long pour que le tube de verre qui amène le chlore ne soit pas fondu par la chaleur du fourneau. Un écran EE de tôle est posé sur les charbons pour protéger plus efficacement ce tube de verre. On dessèche préalablement les différentes parties de l'appareil, et surtout l'allonge. Le premier récipient se trouve dans un bain d'eau refroidie par quelques morceaux de glace. Le second plonge dans un mélange de sel et de glace.

On peut obtenir avec une cornue de 3/4 de litre, remplie de boulettes, 100 à 150 grammes de chlorure de silicium.

BROMURE DE SILICIUM. $SiBr^3$.

On prépare le bromure de silicium comme le chlorure, c'est-à-dire en faisant passer de la vapeur de brome sur un mélange de silice et de charbon. On le purifie en l'agitant et le distillant avec du mercure.

Le bromure de silicium est liquide, incolore, plus pesant que l'acide sulfurique ; il répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Un froid de 12 à 15° le solidifie. Il entre en ébullition vers 150°.

L'eau le décompose en acide bromhydrique et en acide silicique : $SiBr^3 + 3HO = 3HBr + SiO^3$.

COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LES MÉTALLOÏDES.

FLUORURE DE BORE. BFl^6.

Le fluorure de bore a été découvert en 1810, par MM. Gay-Lussac et Thenard : ce composé est gazeux, incolore, d'une odeur suffocante, n'exerçant aucune action sur le verre ; sa densité est 2,3124, d'après M. Dumas.

On considère le fluorure de bore comme le gaz le plus avide d'humidité que l'on connaisse ; l'eau en dissout en effet 700 fois son volume, et une éprouvette remplie de fluorure de bore se brise lorsqu'on la porte sur la cuve à eau, à cause de l'ascension instantanée de la colonne liquide.

Le fluorure de bore forme, au contact de l'air, des fumées blanches d'une grande intensité. Un gaz contenant des traces d'humidité produit avec le fluorure de bore des fumées blanches très visibles ; aussi l'emploie-t-on souvent pour reconnaître si un gaz est complétement desséché.

L'affinité de ce corps pour l'eau est telle qu'il peut déterminer la formation de l'eau aux dépens des éléments d'un corps organique ; un papier se charbonne immédiatement lorsqu'on l'introduit dans une éprouvette qui est remplie de fluorure de bore ; cette réaction est caractéristique.

La plupart des métaux ne décomposent pas le fluorure de bore même

à une température rouge ; le potassium cependant, chauffé dans ce gaz, donne naissance à du fluorure de potassium et à du bore.

L'acide sulfurique peut dissoudre cinquante fois son volume de fluorure de bore.

Préparation.

On obtient le fluorure de bore :

1° En calcinant dans un canon de fusil un mélange d'acide borique et de fluorure de calcium :

$$BO^6 + 6(CaFl) = BFl^6 + 6CaO ;$$

2° En chauffant dans un petit ballon de verre un mélange d'acide borique, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique monohydraté en grand excès :

$$BO^6 + 6(CaFl) + 6(SO^3,HO) = 6(CaO,SO^3) + 6HO + BFl^6.$$

Pour préparer le fluorure de bore, on doit mêler 1 partie d'acide borique fondu, 2 parties de fluorure de calcium, et 12 parties d'acide sulfurique monohydraté.

ACIDE FLUOBORIQUE.

Dans son contact avec l'eau, le fluorure de bore peut donner naissance à deux corps qui ont reçu le nom d'acide *fluoborique* et d'acide *hydrofluoborique*.

L'acide fluoborique a été découvert par MM. Gay-Lussac et Thenard, en faisant arriver du fluorure de bore dans l'eau jusqu'à saturation complète ; le fluorure de bore réagit sur les deux éléments de l'eau pour former un acide double, résultant de la combinaison de l'acide borique avec l'acide fluorhydrique :

$$BFl^6 + 6HO = \underbrace{BO^6,6HFl}_{\text{Acide fluoborique.}}$$

Cet acide fluoborique peut se produire directement en dissolvant de l'acide borique dans l'acide fluorhydrique.

L'acide fluoborique est sirupeux comme l'acide sulfurique : sa densité est de 1,58 ; il est très acide et noircit les corps organiques.

ACIDE HYDROFLUOBORIQUE.

Si l'on fait passer un courant de fluorure de bore dans l'eau, de manière à ne pas la saturer, et qu'on refroidisse la liqueur, il se dépose de l'acide borique, et il reste en dissolution un acide que l'on peut considérer comme une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de bore non décomposé ; c'est à cette combinaison que l'on a donné le nom d'acide hydrofluoborique ; elle aurait pour formule, $(HFl)^2,BFl^6$.

L'acide hydrofluoborique est fortement acide, n'attaque pas le verre,

mais se décompose par l'évaporation en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'acide borique.

FLUORURE DE SILICIUM. $SiFl^3$.

Ce gaz, découvert par Priestley, n'est bien connu que depuis les travaux de MM. Gay-Lussac et Thenard.

Propriétés.

Il est incolore, d'une odeur suffocante, d'une densité de 3,6. Il fume à l'air, mais moins que le fluorure de bore. Il éteint les corps en combustion, et n'attaque pas le verre. Soumis à l'influence d'un froid très vif et d'une pression considérable, le fluorure de silicium se liquéfie.

Le potassium le décompose au rouge, et produit du fluorure de potassium et du silicium dont une partie reste alliée à du potassium. Le fer ne l'altère pas même au rouge blanc. Le fluorure de silicium se combine avec l'ammoniaque, et forme un composé blanc qui présente tous les caractères des sels ammoniacaux. Son action sur l'eau constitue le point le plus important de son histoire. Lorsqu'on le met en contact avec ce liquide, il est absorbé sur-le-champ en proportion considérable : il se forme un précipité de silice gélatineuse, et il se produit une quantité correspondante d'acide fluorhydrique qui, en s'unissant à une partie du fluorure de silicium non décomposé, constitue l'*acide hydrofluosilicique :*

$$3SiFl^2 + 3HO = SiO^2 + \underbrace{(SiFl^2)^2,(HFl)^3}_{\text{Acide hydrofluosilicique.}}$$

Cette réaction permet de préparer de la silice hydratée très pure, et sert en outre à caractériser cette substance et à reconnaître sa présence dans une matière inorganique.

Pour s'assurer de la présence de la silice dans une substance minérale, on mêle cette substance à du spath fluor pur et à de l'acide sulfurique concentré : on chauffe le mélange dans un creuset de platine surmonté d'un couvercle portant un tube de platine qu'on fait plonger dans l'eau. Si la substance à examiner contient de la silice ou un silicate, on voit bientôt se déposer de la silice gélatineuse dans le vase où l'on a mis de l'eau.

Préparation.

On obtient le fluorure de silicium en chauffant dans un ballon de verre un mélange intime d'une partie de sable et d'une partie de spath fluor avec 6 parties d'acide sulfurique concentré :

$$SiO^2 + 3CaFl + 3SO^3,HO = 3CaO,SO^3 + 3HO + SiFl^3.$$

Le gaz se dégage bientôt en abondance, et lorsque l'air des vaisseaux a été expulsé, on reçoit le fluorure de silicium dans des éprouvettes remplies de mercure.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE. $(SiFl^3)^2,(HFl)^3$.

Propriétés.

L'acide hydrofluosilicique possède une saveur franchement acide; il est incristallisable. Lorsqu'on veut le concentrer, il arrive un moment où il se décompose en produisant un dégagement d'acide fluorhydrique et un dépôt de silice.

Son caractère le plus saillant est de former dans les sels de potasse un précipité gélatineux d'hydrofluosilicate qui est à peine soluble dans l'eau; on l'emploie souvent pour caractériser les sels de potasse, ou pour décomposer un sel de potasse dont on se propose d'isoler l'acide; en effet l'acide hydrofluosilicique forme avec la base alcaline un composé insoluble que l'on peut séparer par la filtration, tandis que l'acide du sel décomposé reste dans la liqueur à l'état de liberté.

L'acide hydrofluosilicique sert aussi à distinguer les sels de barite des sels de strontiane; les sels de barite produisent avec cet acide un sel à peine soluble dans l'eau, tandis que les sels de strontiane ne sont pas précipités.

Préparation.

L'acide hydrofluosilicique s'obtient en faisant passer un courant de fluorure de silicium dans une éprouvette qui contient de l'eau distillée.

Pour éviter que la silice gélatineuse obstrue le tube à dégagement, on met au fond de l'éprouvette une colonne de 6 à 7 centimètres de mercure, dans laquelle plonge le tube, dont l'extrémité ne se trouve plus alors en contact direct avec l'eau (pl 12, fig. 5).

Quand l'opération a été prolongée pendant quelque temps, l'eau se prend en masse et contient en suspension une grande quantité de silice que l'on sépare de la liqueur acide par la pression dans un linge et la filtration. La dissolution est ensuite soumise à l'évaporation. On doit arrêter la concentration de l'acide hydrofluosilicique au moment où la liqueur répand des fumées blanches, pour éviter que cet acide se décompose en produisant de l'acide fluorhydrique qui attaquerait le verre.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

SULFURES DE PHOSPHORE.

Le phosphore produit avec le soufre plusieurs composés bien définis qui ont été examinés récemment par M. Berzélius. Ces corps sont représentés par les formules suivantes :

Sous-sulfure	Ph^2S	correspondant à l'oxide de phosphore Ph^2O;
Proto-sulfure	PhS	— à l'acide hypophosphoreux PhO;
Trisulfure	PhS^3	— à l'acide phosphoreux PhO^3;
Pentasulfure	PhS^5	— à l'acide phosphorique PhO^5;
Persulfure	PhS^{12}	ne correspondant à aucun composé connu d'oxigène et de phosphore.

Ce que nous allons dire des sulfures de phosphore est extrait d'un travail important que M. Berzélius a publié récemment sur ces composés.

SOUS-SULFURE DE PHOSPHORE. Ph^2S.

Propriétés.

Ce corps est liquide et incolore; il fume à l'air, et paraît avoir la consistance d'une huile grasse; il distille sans altération lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air. Il peut cristalliser par le froid.

Quand il est absorbé par des corps poreux, il s'enflamme à l'air.

Le sous-chlorure de phosphore se décompose lentement sous l'influence de l'eau bouillante, donne naissance à de l'acide sulfhydrique et à de l'acide phosphorique.

L'alcool et l'éther ne le dissolvent pas. Les alcalis le décomposent en produisant des sulfures et des phosphates.

Préparation.

On prépare le sous-sulfure de phosphore en chauffant au dessous de 100° un mélange de deux équivalents de phosphore et d'un équivalent de soufre.

PROTOSULFURE DE PHOSPHORE. PhS.

Propriétés.

Le protosulfure de phosphore est liquide, d'un jaune clair, d'une consistance huileuse; il réfracte fortement la lumière: son odeur fétide et repoussante rappelle celle du chlorure de soufre. Il cristallise par le froid; il est lumineux dans l'obscurité. Il brûle facilement à l'air sous l'influence d'une température peu élevée.

Le protosulfure de phosphore s'enflamme spontanément lorsqu'on le laisse tomber sur un corps poreux.

Ce corps, abandonné à l'air humide, se transforme peu à peu en acides phosphorique et sulfurique hydratés : lorsqu'on l'expose à l'influence de l'air sec, il produit, en se décomposant, de l'acide phosphorique et une combinaison d'acide phosphorique et d'acide sulfurique anhydre avec l'oxide de phosphore. En traitant cette combinaison par l'eau, on obtient de l'oxide de phosphore sous la forme d'un précipité jaune; M. Berzélius considère cette réaction comme pouvant produire facilement l'oxide de phosphore.

Les alcalis forment avec le protosulfure de phosphore des sulfures et des phosphates.

Le protosulfure de phosphore se combine avec les sulfures alcalins, et produit des sulfosels dans lesquels il se trouve dans un état isomérique particulier.

Préparation.

On obtient le protosulfure de phosphore en chauffant au-dessous de 100° un équivalent de soufre et un équivalent de phosphore.

ÉTATS ISOMÉRIQUES DU SOUS-SULFURE ET DU PROTO-SULFURE DE PHOSPHORE.

Les deux sulfures de phosphore précédents, chauffés avec des sulfures alcalins, éprouvent une modification isomérique; de liquides qu'ils étaient d'abord, ils deviennent rouges et solides.

Le sous-sulfure de phosphore isomérique ressemble beaucoup à l'oxide de phosphore préparé par la voie sèche; il est cristallin, inodore et insipide; chauffé dans l'hydrogène, il se volatilise sans entrer en fusion, mais le produit condensé est du sous-sulfure liquide : ainsi la chaleur peut ramener le sous-sulfure isomérique à son premier état.

Ce corps se combine facilement aux sulfures métalliques, et forme avec eux des sulfosels.

Le sulfure isomérique est rouge et solide comme le précédent; pour le préparer, on chauffe dans une atmosphère d'hydrogène du sulfure de phosphore et du sulfure de manganèse obtenu par précipitation. Ces deux sulfures s'unissent sous l'influence de la chaleur. La réaction est très vive, et il se forme une combinaison d'un jaune verdâtre; on traite alors le sulfosel par l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfure de manganèse, et laisse le sulfure de phosphore isomérique sous la forme d'un précipité rouge.

Ce corps présente une grande analogie avec le précédent; la distillation le fait revenir à l'état de sulfure liquide.

Les deux sulfures de phosphore précédents peuvent, d'après M. Berzélius, se combiner entre eux, et former un composé ayant pour formule Ph^2S,PhS.

TRISULFURE DE PHOSPHORE. PhS^3.

Propriétés.

Le trisulfure de phosphore est solide, d'un jaune pâle; il se sublime à une température moins élevée que le soufre; il devient très rapidement acide lorsqu'on l'abandonne à l'air humide. Il se dissout dans les alcalis caustiques, dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins.

Préparation.

On le prépare, d'après Sérullas, en soumettant le protochlorure de phosphore à l'action de l'acide sulfhydrique :

$$PhCl^3 + 3HS = 3HCl + PhS^3.$$

On peut l'obtenir encore en unissant directement un équivalent de phosphore à trois équivalents de soufre.

PENTASULFURE DE PHOSPHORE. PhS^5.

Propriétés.

Ce sulfure de phosphore est d'un jaune pâle; il cristallise facilement, on peut le fondre sans le décomposer; il s'altère à l'air humide et se dissout comme les sulfures précédents dans les sulfures alcalins et les alcalis libres ou carbonatés.

Préparation.

On l'obtient en unissant par la chaleur un équivalent de phosphore avec cinq équivalents de soufre, ou en chauffant une combinaison de protosulfure de phosphore et de sulfure métallique avec quatre équivalents de soufre.

PERSULFURE DE PHOSPHORE. PhS^{12}.

Ce sulfure est solide; on peut l'obtenir sous la forme de cristaux jaunes et brillants; il présente une grande analogie avec les sulfures précédents. On le prépare en dissolvant un excès de soufre dans le monosulfure de phosphore liquide.

La préparation et l'étude des différents sulfures de phosphore doivent être faites avec les plus grandes précautions, car la réaction du soufre sur le phosphore est souvent accompagnée d'une violente explosion.

SULFURE DE CARBONE. CS^2.

La seule combinaison de soufre et de carbone connue jusqu'à présent correspond à l'acide carbonique.

Le sulfure de carbone est liquide, incolore, d'une densité de 1,263: sa fluidité est comparable à celle de l'éther; on l'a nommé pendant longtemps *alcool de soufre*.

Son odeur fétide et caractéristique rappelle celle de l'acide sulfhydrique; l'eau ne le dissout pas d'une manière sensible, mais l'acool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Le sulfure de carbone, soumis à un froid très vif, ne se solidifie pas; aussi l'emploie-t-on quelquefois comme liqueur thermométrique pour mesurer les basses températures. Il bout à 45°. La densité de sa vapeur est de 2,67.

En s'évaporant dans le vide, le carbure de soufre peut produire un froid de — 60°: c'est un des corps les plus réfringents que l'on connaisse.

Le sulfure de carbone est très inflammable, et forme en brûlant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux; sa tension est considérable; si on introduit une petite quantité de sulfure de carbone dans un flacon rempli d'air ou d'oxigène, il s'y réduit en vapeur et le mélange détone fortement par l'approche d'un corps enflammé.

La flamme bleue et l'odeur d'acide sulfureux que produit le sulfure de carbone en brûlant servent à le distinguer des autres corps liquides inflammables.

On conçoit que la chaleur la plus intense ne doive pas altérer le sulfure de carbone, puisque son mode de préparation consiste à mettre en présence, à une très haute température, le soufre et le carbone.

Plusieurs métaux chauffés au rouge décomposent le sulfure de carbone, s'emparent du soufre pour former des sulfures, et mettent le carbone en liberté.

Le soufre est soluble dans le sulfure de carbone et s'en dépose par une évaporation lente sous la forme de cristaux transparents.

Le phosphore se dissout facilement dans le sulfure de carbone; il suffit d'une partie de ce liquide pour en dissoudre 20 de phosphore.

Le sulfure de carbone peut être comparé à l'acide carbonique dans lequel les deux équivalents d'oxigène sont remplacés par deux équivalents de soufre. Il se combine en effet avec les sulfures métalliques, et forme alors des *sulfosels* ayant pour formule générale MS,CS^2 et correspondant aux carbonates MO,CO^2. Aussi le sulfure de carbone est-il quelquefois appelé *Acide sulfocarbonique*.

Analyse.

On détermine la composition du sulfure de carbone en brûlant, avec le chromate de plomb, un poids connu de ce corps dans un tube à analyse organique auquel est adapté un appareil à potasse de Liebig. (Voyez l'*Analyse des matières organiques sulfurées*.)

Le soufre est retenu par l'oxide du chromate à l'état de sulfate de plomb, tandis que le carbone se transforme en acide carbonique qui vient se condenser dans le tube à boule de Liebig: en pesant ce tube avant et après la combustion, la différence de poids donne la quantité d'acide carbonique produit. On déduit alors du poids de l'acide carbonique la quantité de carbone contenue dans le sulfure de carbone.

Le soufre est dosé dans une seconde expérience.

On soumet un poids connu de sulfure de carbone à l'action d'un mélange alcalin oxidant : on transforme ainsi le soufre en sulfate soluble qu'on précipite à l'état de sulfate de barite; le poids de ce sel dont la composition est connue donne la proportion de soufre.

On trouve ainsi que 100 parties de sulfure de carbone contiennent:

Carbone. . . .	15,78
Soufre.	84,22
	100,00

Ces nombres sont exactement entre eux dans le rapport d'un équivalent de carbone et 2 équivalents de soufre.

La quantité de sulfure de carbone qui se combine avec un équivalent de monosulfure de potassium est de 475.

Ce nombre se compose de 400 = deux équivalents de soufre, et de 75 = un équivalent de carbone : la formule du sulfure de carbone est donc CS^2; elle représente un équivalent de ce corps.

On peut encore déduire la composition du sulfure de carbone de la densité de sa vapeur ; en effet :

C = 2 vol. de vapeur de carbone	= 0,8466
S^2 = $\frac{2}{3}$ de vol. de vapeur de soufre.	= 4,4364
CS^2	5,2830

Ce nombre est sensiblement double de la densité de vapeur (2,67) déterminée par l'expérience directe.

On voit que la formule CS^2 correspond à deux volumes de vapeur de sulfure de carbone.

Préparation.

On obtient le sulfure de carbone :

1° En distillant dans une cornue de grès un mélange de pyrite et de charbon ;

2° En faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon porté au rouge, et placé dans un tube de grès ou de porcelaine (pl. 12, fig. 4).

Dans ce dernier procédé qui est généralement employé dans les laboratoires, le tube de porcelaine communique d'un côté avec une allonge qui se rend dans un ballon refroidi, et de l'autre porte un bouchon que l'on doit pouvoir enlever facilement. C'est par cette extrémité que l'on introduit dans le tube, à certains intervalles, de petits fragments de soufre, qui entrent en fusion et se volatilisent ensuite. On incline légèrement le tube de porcelaine du côté des appareils condensateurs, pour faciliter l'écoulement du soufre.

Au commencement de la réaction, il se produit d'abord de l'acide sulfhydrique provenant de la combinaison du soufre avec l'hydrogène que contient toujours le charbon ; on obtient ensuite le sulfure de carbone, qui se trouve mélangé à un excès de soufre, dont on le débarrasse en le soumettant à une rectification qui donne le sulfure de carbone tout à fait incolore.

D'après M. Brunner, on peut encore préparer le sulfure de carbone en introduisant des fragments de charbon dans une cornue en terre tubulée ; on fait entrer par la tubulure de la cornue un tube de porcelaine qui pénètre jusqu'au fond. La tubulure est ensuite lutée avec un lut de sable et d'argile : le col de la cornue communique avec une allonge et un ballon que l'on doit refroidir continuellement ; la cornue est portée à un rouge très vif, et l'on fait tomber de temps en temps de petits fragments de soufre dans le tube de porcelaine, que l'on bouche après chaque addition

de soufre (pl. 12, fig. 3). Le soufre qui tombe au fond de la cornue se réduit en vapeur et se combine avec le charbon chauffé au rouge. On peut obtenir par cette méthode, en quelques heures, 500 grammes de sulfure de carbone.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'ARSENIC.

L'arsenic peut, comme le phosphore, se combiner avec le soufre en un grand nombre de proportions. On connaît cinq sulfures d'arsenic qui sont représentés par les formules suivantes :

$$As^6S — As^2S — AsS^3 — AsS^5 — AsS^{18}.$$

SOUS-SULFURE. As^6S.

Ce sulfure est d'un brun noirâtre, insoluble dans l'eau; il s'enflamme facilement lorsqu'on le chauffe dans l'air à une température de 100°.

On l'obtient en traitant le bisulfure AsS^2 (réalgar) par une dissolution concentrée de potasse.

BISULFURE. AsS^2. (RÉALGAR.)

Le réalgar existe dans la nature; on le trouve en Transylvanie cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques. Il est solide, d'un beau rouge brun, insoluble dans l'eau.

Ce sulfure doit être considéré comme un sulfacide; il s'unit facilement aux sulfures alcalins pour former des sulfosels. Il est décomposé par la potasse; il se forme dans ce cas de l'arsénite de potasse, du sous-sulfure d'arsenic As^6S qui se précipite, et une combinaison soluble de bisulfure d'arsenic et de sulfure de potassium.

Le réalgar peut se préparer artificiellement en chauffant un mélange d'un équivalent d'arsenic et de deux équivalents de soufre, ou bien un mélange de deux équivalents d'acide arsénieux et de cinq équivalents de soufre. On le purifie ensuite par distillation.

Le réalgar sert à préparer le *feu indien*, qui se compose de 2 p. de réalgar, 24 p. de nitre et 7 p. de fleurs de soufre : ce mélange en brûlant produit une lumière très éclatante.

TRISULFURE D'ARSENIC (ORPIMENT). AsS^3.

Ce sulfure correspond pour sa composition à l'acide arsénieux AsO^3. Il se rencontre dans la nature, cristallisé en lames jaunes et brillantes; sa forme est celle d'un prisme oblique. Il est presque toujours mêlé d'acide arsénieux.

L'orpiment est solide, d'une belle couleur jaune; chauffé en vase clos, il commence par fondre, et se sublime ensuite.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme pâle et se trans-

forme en acide sulfureux et en acide arsénieux. L'acide azotique et l'eau régale le décomposent.

Le trisulfure d'arsenic est un sulfacide très puissant; il se combine avec tous les sulfures alcalins, se dissout dans les alcalis fixes, dans l'ammoniaque et chasse par l'ébullition l'acide carbonique des carbonates alcalins en produisant des sulfosels et des arsénites.

L'orpiment préparé par voie sèche est insoluble dans l'eau; toutefois il s'y dissout en petite quantité lorsqu'il a été préparé par voie humide; il est beaucoup moins vénéneux que l'acide arsénieux: aussi a-t-on proposé d'employer les dissolutions d'acide sulfhydrique pour combattre les empoisonnements produits par l'acide arsénieux.

Préparation.

On obtient le trisulfure d'arsenic: 1° en distillant un mélange d'arsenic ou d'acide arsénieux avec du soufre; 2° en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénieux.

Usages.

L'orpiment et le réalgar sont employés comme substances colorantes dans l'impression sur toiles; on les fait dissoudre dans l'ammoniaque, qui, en s'évaporant, les laisse déposer avec leur couleur première. Ces sulfures sont aussi employés pour désoxigéner l'indigo et le rendre soluble dans l'eau.

PENTASULFURE D'ARSENIC. AsS^5.

Ce sulfure est jaune, insoluble dans l'eau, se fond par la chaleur à une température qui dépasse 100°, et conserve après la fusion une couleur rougeâtre; il se sublime sans s'altérer; l'alcool le décompose en partie, et lui communique une teinte brune. Placé sur un papier de tournesol, il le rougit légèrement. Il se dissout dans les alcalis, dans les sulfures alcalins, dégage l'acide carbonique des carbonates, et se comporte comme un sulfacide.

On le prépare en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsenique, ou en traitant l'arséniate de potasse par l'acide sulfhydrique et décomposant par l'acide chlorhydrique le sulfosel formé.

PERSULFURE D'ARSENIC. AsS^{18}.

Le persulfure d'arsenic s'obtient, d'après M. Berzélius, en précipitant par l'alcool une dissolution neutre de sulfarséniate de potassium, filtrant la liqueur, en évaporant les deux tiers environ de l'alcool ajouté; la liqueur donne par le refroidissement des paillettes cristallines jaunes et brillantes de persulfure d'arsenic.

CYANOGÈNE.

La découverte du cyanogène date de 1814; elle est due à M. Gay-Lussac.

Cette découverte est considérée à juste titre comme une de celles qui ont exercé le plus d'influence sur les progrès de la chimie. Le cyanogène a fourni en effet le premier exemple d'un *radical composé*, c'est-à-dire d'un corps composé se comportant dans la plupart des réactions comme un corps simple. Bien que formé de deux éléments, le carbone et l'azote, le cyanogène vient se placer par l'ensemble de ses propriétés générales à côté du chlore, du brome et de l'iode. Le cyanogène peut, comme ces derniers corps, former avec l'hydrogène un hydracide dont l'équivalent est représenté par quatre volumes.

Il s'unit aussi à l'oxigène, et produit des oxacides qui peuvent être comparés également aux oxacides qui sont formés par le chlore, le brome et l'iode. Semblable aux métalloïdes, il se combine directement avec certains métaux, et donne naissance à des cyanures métalliques.

Enfin on observe une telle analogie entre les combinaisons du cyanogène et celles des métalloïdes, qu'on aurait pu confondre le cyanogène avec un véritable corps simple, si son mode de formation et sa décomposition dans quelques circonstances, n'avaient fait connaître sa véritable nature.

Propriétés.

Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante et caractéristique qui affecte vivement les yeux. Sa densité est de 1,8064.

Le cyanogène se liquéfie à la température ordinaire, sous une pression d'environ 4 atmosphères, et produit un liquide incolore dont la densité est 0,9. Pour liquéfier facilement le cyanogène, on introduit quelques grammes de cyanure de mercure bien desséché dans une des branches d'un petit tube en U qu'on bouche aux deux extrémités. On chauffe légèrement avec une lampe à alcool la partie du tube où l'on a mis le cyanure, et l'on refroidit l'autre dans un mélange de sel marin et de glace. Au bout de quelques instants, le cyanogène se liquéfie dans la partie du tube qui a été réfroidie.

M. Bussy a obtenu le cyanogène à l'état solide en le soumettant à la double influence d'une pression considérable et d'un abaissement de température. Le froid produit par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther détermine la solidification du cyanogène sous la pression ordinaire.

L'eau dissout environ quatre fois son volume de cyanogène; l'alcool en peut prendre jusqu'à vingt-cinq fois son volume.

La dissolution aqueuse de cyanogène se conserve sans altération dans

l'obscurité; mais elle s'altère graduellement à la lumière : elle laisse déposer un corps noir, dont la composition peut être représentée par du cyanogène et de l'eau : on trouve dans la liqueur du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'*urée*. (Richardson et Pelouze.)

Le cyanogène est combustible et brûle avec une flamme pourpre. Cette propriété et l'odeur piquante du cyanogène sont caractéristiques et n'appartiennent à aucun autre gaz. Le mélange gazeux résultant de cette combustion est formé d'azote et d'acide carbonique, et précipite l'eau de chaux.

Un mélange de cyanogène et d'oxigène s'enflamme avec détonation sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique.

Les dissolutions alcalines absorbent rapidement le cyanogène, et produisent un mélange de cyanures et de cyanates alcalins.

Le cyanogène s'unit directement au potassium et au sodium, comme le chlore et l'iode. Il suffit d'une faible élévation de température pour que cette combinaison se produise. Les autres cyanures métalliques ne se forment, en général, que par double échange, en versant le cyanure de potassium dans une dissolution saline qui contient le métal qu'on veut unir au cyanogène.

Composition.

En introduisant dans un eudiomètre un mélange de cyanogène et d'oxigène en excès, et y faisant passer une étincelle électrique, on reconnaît qu'un volume de cyanogène a pris deux volumes d'oxigène pour brûler. On retrouve après la combustion et l'absorption de l'excès d'oxigène par le phosphore, deux volumes d'acide carbonique et un volume d'azote. Or, deux volumes d'acide carbonique représentent un équivalent de carbone, et par hypothèse deux volumes de vapeur de carbone; un volume d'azote correspond à un demi-équivalent d'azote. Deux volumes de cyanogène sont donc formés de quatre volumes ou deux équivalents de carbone et de deux volumes ou un équivalent d'azote.

Deux volumes de cyanogène s'unissent à un équivalent de potassium pour former un cyanure, et à un équivalent d'hydrogène pour produire l'acide cyanhydrique, et représentent par conséquent un équivalent de cyanogène. Nous avons déjà vu que les équivalents du chlore, du brome et de l'iode étaient aussi représentés par deux volumes. Sous ce rapport, le cyanogène se rapproche encore de ces métalloïdes.

La formule C^2Az représente deux volumes ou un équivalent de cyanogène: son symbole est Cy. L'équivalent du cyanogène pèse :

$$\begin{aligned} 2C &= 150 \\ Az &= 175 \\ \hline C^2Az \text{ ou } Cy &= 325 \end{aligned}$$

Cette composition peut être vérifiée par le calcul :

En effet, deux volumes de vapeur de carbone et un volume d'azote représentent sensiblement un volume de cyanogène :

2 volumes de vapeur de carbone. . .	= 0,8466
1 volume d'azote	= 0,9720
Densité du cyanogène.	= 1,8168

La composition du cyanogène peut encore être déduite de la combustion de ce gaz ou du cyanure d'argent par l'oxide de cuivre ; la combustion du cyanure d'argent s'exécute dans l'appareil qui sert à analyser les substances organiques azotées. On trouve ainsi que le cyanogène ne produit pas la plus légère trace d'eau, et que les seuls produits de sa combustion sont l'acide carbonique et l'azote ; ces deux gaz se trouvent dans le rapport de deux volumes d'acide carbonique contre un volume d'azote ; ce rapport avait déjà été donné par l'analyse eudiométrique.

Préparation.

Les cas de formation du cyanogène sont nombreux :

1° Le cyanogène prend naissance toutes les fois qu'on calcine une matière organique azotée avec un carbonate alcalin, et particulièrement avec le carbonate de potasse ;

2° Lorsqu'on chauffe des matières azotées avec du potassium (M. Lassaigne) ;

3° Par l'action directe de l'azote ou de l'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse (M. Desfosses) ;

4° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon (Schéele, Clouet et M. Langlois).

Dans ces diverses circonstances, le cyanogène se trouve à l'état de combinaison. Pour l'obtenir isolé, il faut le retirer de certains cyanures qui se décomposent par la chaleur.

Le cyanure de mercure se prête parfaitement à la préparation du cyanogène ; c'est en chauffant ce composé que M. Gay-Lussac a découvert le cyanogène. Pour que ce gaz soit pur, on doit dessécher avec le plus grand soin le cyanure de mercure, et éviter qu'il contienne de l'oxide de mercure. Lorsque le cyanure est humide, le cyanogène est toujours accompagné de carbonate et de cyanhydrate d'ammoniaque ; si le cyanure est uni à de l'oxide de mercure, le cyanogène se trouve mêlé d'azote et d'acide carbonique.

L'opération se fait dans une petite cornue de verre à laquelle est adapté un tube dont l'extrémité plonge dans la cuve à mercure ; le cyanogène est trop soluble pour qu'on le recueille sur l'eau.

A une température d'environ 300°, le cyanure de mercure se dédouble en mercure et en cyanogène. Il se forme toujours dans cette décomposi-

tion une petite quantité d'une matière noire, pulvérulente, que l'on a prise pendant longtemps pour du charbon, mais qui présente, comme l'a observé le premier M. Johnston, la même composition que le cyanogène. Cette matière, encore mal connue aujourd'hui, a été appelée *Paracyanogène*.

PARACYANOGÈNE.

Le paracyanogène est une poudre noire, amorphe, floconneuse, insipide, inodore, insoluble dans l'eau; il n'est pas volatil; une température blanche le décompose en azote et en carbone. Il brûle avec difficulté au contact de l'air. Lorsqu'on le décompose par de l'oxide de cuivre, il donne, comme le cyanogène, deux volumes d'acide carbonique pour un volume d'azote : le paracyanogène est donc isomérique avec le cyanogène.

D'après M. H. Thaulow, le phénomène d'incandescence que présentent certains cyanures simples ou doubles, quand on les chauffe, serait dû à la formation des *paracyanures* : le cyanure d'argent, au moment où il manifeste ce phénomène, perd la moitié du cyanogène qu'il contient tandis que l'autre moité reste unie à l'argent en subissant une modification isomérique qui le fait passer à l'état de paracyanogène.

Les combinaisons du paracyanogène avec l'oxigène, l'hydrogène et les métaux réclament un nouvel examen.

D'après M. Johnston, la matière noire que laisse déposer à la lumière une dissolution alcoolique de cyanogène, et celle qui provient de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique, se transformeraient en paracyanogène pur, lorsqu'on les expose graduellement à une température d'un rouge sombre.

ACIDE CYANHYDRIQUE. HCy.

Le cyanogène, semblable au chlore, ne se combine avec l'hydrogène qu'en une seule proportion, et forme l'hydracide connu sous les noms d'*acide cyanhydrique*, *d'acide hydrocyanique*, *acide prussique*.

L'acide cyanhydrique a été découvert par Schéele et étudié par M. Gay-Lussac, qui, le premier, l'a fait connaître à l'état de pureté.

Propriétés.

L'acide cyanhydrique est liquide, incolore, d'une densité de 0,697 à 18°. Il est soluble, en toutes proportions, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse étendue possède une saveur amère et une odeur qui rappelle celle des amandes amères.

L'acide cyanhydrique bout à 26°,5. Sa densité de vapeur est de 0,9436. Un froid de — 30° le solidifie. Quand on accélère son évaporation, une partie de l'acide cyanhydrique se solidifie et cristallise.

L'acide cyanhydrique est inflammable et brûle à la manière de l'alcool avec une flamme d'un blanc bleuâtre.

Abandonné à lui-même dans un flacon ouvert ou fermé, l'acide cyanhydrique éprouve une décomposition spontanée, se colore en noir et se change en une masse solide dont la nature est mal connue.

Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore s'empare de l'hydrogène de l'acide cyanhydrique, et forme un chlorure de cyanogène solide.

L'acide chlorhydrique liquide décompose l'acide cyanhydrique ; lorsqu'on mêle ces deux acides, on observe une élévation considérable de température, et au bout de quelques heures on trouve dans la liqueur des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette décomposition est surtout rapide lorsqu'on chauffe légèrement le mélange : l'acide cyanhydrique, en présence de l'eau que contient l'acide chlorhydrique, se dédouble en ammoniaque et en acide formique :

$$\underbrace{HC^2Az}_{\text{A. cyanhydrique.}} + 4HO = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2HO^3,HO.}_{\text{A. formique.}}$$

Le formiate d'ammoniaque se décompose vers 200° en eau et en acide cyanhydrique : $AzH^3,HO,C^2HO^3 = HC^2Az + 4HO$.

La transformation facile de l'acide cyanhydrique en ammoniaque et en acide formique fait comprendre pourquoi l'on n'obtient souvent que de petites quantités d'acide cyanhydrique lorsqu'on traite le cyanure de mercure par un excès considérable d'acide chlorhydrique. On conçoit même qu'il puisse arriver que l'acide chlorhydrique et le cyanure de mercure en réagissant l'un sur l'autre produisent seulement de l'acide formique et du chlorure double ammoniaco-mercuriel sans former d'acide cyanhydrique. (Pelouze.)

L'acide cyanhydrique est un des poisons les plus actifs et les plus subtils que l'on connaisse. Le contre-poison de l'acide cyanhydrique est le chlore et l'ammoniaque ; il est rare toutefois que ces deux réactifs puissent être administrés à temps pour paralyser l'action si rapide de l'acide prussique sur l'économie animale.

Composition.

Lorsqu'on chauffe du potassium dans une cloche qui contient de l'acide cyanhydrique gazeux, on reconnaît que ce métal se combine au cyanogène contenu d'acide cyanhydrique pour former du cyanure de potassium, et que le volume diminue de moitié ; le résidu est de l'hydrogène pur.

Si on ajoute à la demi-densité de l'hydrogène la demi-densité du cyanogène, on obtient un nombre qui représente sensiblement la densité de vapeur de l'acide cyanhydrique :

0,0346 demi-densité de l'hydrogène;
0,9043 demi-densité du cyanogène;

0,9389 densité de la vapeur d'acide cyanhydrique.

Donc 1 volume d'acide cyanhydrique est formé de 1/2 volume d'hydrogène et de 1/2 volume de cyanogène; comme la quantité d'acide cyanhydrique qui se combine avec 1 équivalent de base est 4 volumes, il s'ensuit que l'équivalent de l'acide cyanhydrique est HCy.

On détermine la proportion de carbone, d'hydrogène et d'azote que contient l'acide cyanhydrique, en décomposant cet acide par les méthodes qui sont employées dans l'analyse des substances organiques azotées.

Préparation.

L'acide cyanhydrique existe dans l'eau distillée des feuilles et des fleurs de plusieurs fruits à noyaux; l'eau distillée de laurier-cerise et d'amandes amères en contient une petite quantité.

On produit l'acide cyanhydrique d'une manière générale en décomposant un cyanure par un oxacide hydraté, ou bien par un hydracide.

Lorsqu'on se propose de préparer de l'acide cyanhydrique étendu, on traite le cyanure de mercure par l'acide sulfhydrique : $HgCy + HS = HgS + HCy$. L'excès d'acide sulfhydrique est enlevé au moyen du carbonate de plomb, qui forme du sulfure de plomb insoluble.

Ce procédé permet de calculer avec précision le degré de concentration de l'acide cyanhydrique, et sert souvent pour préparer l'*acide prussique médicinal*.

L'acide cyanhydrique anhydre s'obtient en décomposant le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique fumant, ou légèrement étendu d'eau; il se forme de l'acide cyanhydrique et du chlorure de mercure :

$$HgCy + HCl = HCy + HgCl.$$

On introduit dans un ballon de verre A (pl. 12, fig. 6), 100 grammes environ de cyanure de mercure, et 100 grammes d'acide chlorhydrique fumant.

Le ballon communique au moyen d'un tube à angle droit avec un large tube en verre, qui contient de B en C du marbre, et de C en D du chlorure de calcium.

Le marbre, sur lequel l'acide cyanhydrique est sans action, est destiné à retenir les vapeurs d'acide chlorhydrique qui sont entraînées, et le chlorure de calcium dessèche l'acide cyanhydrique.

Les vapeurs se condensent dans le tube E qui plonge dans un mélange réfrigérant : l'acide cyanhydrique liquide passe ensuite dans le flacon F. Il suffit de mettre quelques charbons sous le ballon A pour déterminer la réaction. Il arrive souvent qu'une partie de l'acide cyanhy-

drique se condense dans le tube BD ; alors on chauffe légèrement ce tube avec quelques charbons pour volatiliser l'acide et le faire passer dans les tubes condensateurs.

L'appareil doit être monté avec soin, à cause du danger que les plus légères fuites présenteraient pour l'opérateur.

On prépare aussi quelquefois l'acide cyanhydrique en faisant bouillir un mélange de cyanoferrure de potassium et d'acide sulfurique affaibli et recevant dans l'eau le produit de cette réaction. L'acide cyanhydrique peut être ensuite concentré par la distillation. Ce dernier procédé est surtout employé lorsqu'on veut unir l'acide cyanhydrique à l'oxide de mercure pour préparer le cyanure de mercure.

Usages.

L'acide cyanhydrique très étendu d'eau est employé en médecine, particulièrement dans les maladies de poitrine.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXIGÈNE.

Le cyanogène produit, en se combinant avec l'oxigène, trois acides, qui présentent en centièmes la même composition, et qui ne diffèrent entre eux que par leur équivalent :

Acide cyanique. CyO,HO. *Cyanates*. MO,CyO.

Ac. fulminique. Cy^2O^2,2HO. *Fulminates* $(MO)^2$,Cy^2O^2.

Ac. cyanurique. Cy^3O^3,3HO. *Cyanurates*. $(MO)^3$,CyO^3.

L'acide cyanique est donc un acide *monobasique*, l'acide fulminique est *bibasique*, et l'acide cyanurique *tribasique*.

ACIDE CYANIQUE. CyO,HO.

Cet acide a été entrevu par Vauquelin, en 1818 ; M. Wœhler en a fixé la composition et en a fait connaître les principales propriétés.

Propriétés.

L'acide cyanique est liquide, incolore, très fluide ; son odeur est piquante et excite le larmoiement. Il est très corrosif et produit sur l'épiderme une forte brûlure. Sa réaction est faiblement acide et son point d'ébullition peu élevé.

L'acide cyanique n'est stable qu'à des températures très basses. Lorsqu'on l'expose à quelques degrés au-dessus de 0°, il fait entendre une série de petites détonations, subit une modification isomérique et se transforme en un corps blanc, insoluble dans l'eau, qui a été nommé *acide cyanurique*, ou *cyamélide*.

L'acide cyanique, dans son contact avec l'eau, se trouve décomposé en bicarbonate d'ammoniaque : $C^2Az,O + 4HO = AzH^3,HO,2CO^2$.

Si l'acide cyanique est en excès, il peut se produire dans cette réac-

tion de l'urée qui est représentée dans sa composition par de l'acide cyanique hydraté et de l'ammoniaque :

$$\underbrace{AzH^3,HO,C^2AzO}_{\text{Cyanate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^2Az^2H^4O^2}_{\text{Urée.}}$$

On se rend compte facilement de la production de l'urée en admettant qu'une partie de l'acide cyanique se décompose pour former du carbonate d'ammoniaque, et que l'autre partie d'acide cyanique, réagissant sur le carbonate d'ammoniaque, déplace l'acide carbonique et forme de l'urée.

L'action de l'eau sur l'acide cyanique empêche de préparer cet acide en décomposant un cyanate par un acide énergique; on n'obtient alors qu'une faible quantité d'acide cyanique; la plus grande partie se transforme en carbonate d'ammoniaque.

Préparation.

L'acide cyanique prend naissance dans la réaction du cyanogène sur les alcalis :

$$2Cy + 2KO = KCy + KO,CyO.$$

Cet acide se forme encore lorsqu'on soumet un cyanure alcalin, le cyanure de potassium, par exemple, à l'action de l'oxigène ou à celle d'un oxide qui cède facilement son oxigène, tel que l'acide plombique, l'oxide de mercure, le peroxide de manganèse. Dans ces deux cas, l'acide cyanique se produit en présence de la potasse, et reste combiné à cette base; on ne peut le dégager de cette combinaison au moyen d'un acide, parce qu'il se transforme en carbonate d'ammoniaque, comme on l'a vu précédemment.

On obtient l'acide cyanique à l'état de pureté en suivant le procédé indiqué par M. Wœhler, qui consiste à distiller dans une cornue de verre de l'urée ou de l'acide cyanurique; ce dernier acide éprouve une transformation isomérique par la chaleur : $Cy^3O^3,3HO = 3(CyO,HO)$.

On voit qu'un équivalent d'acide cyanurique se transforme par la distillation en 3 équivalents d'acide cyanique. Le ballon de verre dans lequel l'acide cyanique se condense doit être maintenu dans un mélange réfrigérant.

ACIDE FULMINIQUE. $Cy^2O^2,2HO$.

On n'a pu jusqu'à présent isoler l'acide fulminique; on ne connaît cet acide qu'en combinaison avec les bases.

MM. Gay-Lussac et Liebig ont établi la véritable constitution de l'acide fulminique en analysant les fulminates, et particulièrement celui d'argent.

Les fulminates d'argent et de mercure résultent de l'action de l'alcool sur les dissolutions de ces deux métaux dans l'acide azotique (Voir *Argent* et *Mercure*).

ACIDE CYANURIQUE. $Cy^3O^3,3HO$.

Cet acide, observé d'abord par Schéele, a été étudié particulièrement par MM. Liebig et Wœhler.

Propriétés.

L'acide cyanurique est incolore et inodore, presque insipide, peu soluble dans l'eau froide; il se sublime à la température du mercure bouillant en aiguilles blanches et brillantes. Dans cette distillation une partie considérable de l'acide cyanurique se transforme en acide cyanique; il existe à l'état anhydre et hydraté.

L'acide cyanurique hydraté cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale.

Lorsqu'il est anhydre, il affecte la forme d'octaèdres carrés réguliers.

L'acide cyanurique se dissout dans les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique concentrés, sans éprouver d'altération. Cette propriété remarquable est mise à profit pour purifier l'acide cyanurique.

Préparation.

On prépare ordinairement l'acide cyanurique d'après les indications de M. Wœhler, en soumettant à l'action de la chaleur de l'urée qui se transforme en acide cyanurique et en ammoniaque :

$$\underbrace{3(C^2Az^2H^4O^2)}_{\text{Urée.}} = Cy^3O^3,3HO + 3AzH^3.$$

On chauffe l'urée avec précaution; elle entre d'abord en fusion, puis dégage de l'ammoniaque, et laisse dans la cornue un résidu qui acquiert d'abord une consistance pâteuse, et se solidifie ensuite complétement. Ce résidu est de l'acide cyanurique. On doit alors arrêter la distillation, pour éviter que l'acide cyanurique se transforme en acide cyanique volatil.

On trouve toujours dans le col de la cornue des cristaux d'urée, qui ne proviennent pas de la distillation de cette substance, mais qui se sont formés par l'action de l'ammoniaque sur l'acide cyanique produit pendant cette décomposition.

L'acide cyanurique que l'on obtient ainsi possède une teinte grise et n'est pas complétement pur. On le purifie en le faisant dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, et en ajoutant dans la dissolution de petites quantités d'acide azotique qui détruisent la matière colorante.

L'eau précipite alors de cette liqueur l'acide cyanurique sous la forme d'une poudre cristalline parfaitement blanche.

L'acide cyanurique prend naissance pendant la distillation de l'acide urique. On le produit aussi par l'action de l'eau sur le chlorure de cyanogène solide.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le cyanogène peuvent former trois combinaisons différentes, l'une gazeuse, l'autre liquide, et la troisième solide. Ces divers chlorures de cyanogène sont isomériques.

CHLORURE DE CYANOGÈNE GAZEUX. CyCl.

Propriétés.

Ce chlorure de cyanogène est incolore, d'une odeur piquante et insupportable. Il se condense à — 18° en longues aiguilles prismatiques; il entre en fusion à — 15° et en ébullition à — 12°. Sa densité est de 2,12444. A la température de + 20°, le chlorure de cyanogène gazeux ne se liquéfie que par une pression de 4 atmosphères.

L'eau dissout 25 fois son volume de ce gaz, l'alcool 100 fois, et l'éther 50 fois. D'après M. Gay-Lussac, 1 volume de chlorure de cyanogène est formé de 1/2 volume de cyanogène et 1/2 volume de chlore. La formule CyCl représente 4 volumes ou 1 équivalent de chlorure de cyanogène. M. Bineau a reconnu que le chlorure de cyanogène pouvait se combiner avec le gaz ammoniac et donner un corps représenté par la formule $(AzH^3),CyCl$.

Préparation.

On obtient le chlorure de cyanogène en introduisant dans un flacon rempli de chlore une petite quantité de cyanure de mercure pulvérisé et humide et en abandonnant le flacon pendant dix à douze heures dans un endroit obscur. Après ce temps, le chlore est remplacé par du chlorure de cyanogène gazeux. Le flacon, refroidi à — 18°, donne des cristaux, qui reproduisent par une faible élévation de température le chlorure de cyanogène gazeux.

CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE. Cy^2Cl^2.

Le chlorure de cyanogène liquide s'obtient en exposant à la lumière un flacon où se trouve du cyanure de mercure et du chlore. Sa consistance est huileuse; son odeur rappelle celle du chlorure gazeux : il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE. Cy^3Cl^3.

Ce corps, découvert par Serullas, est blanc, solide, il cristallise en aiguilles : son odeur est âcre, désagréable, et rappelle celle de la souris. Sa saveur est faible; sa densité est de 1,32.

Le cyanogène solide fond à 140° et se sublime à 190°. D'après M. Bineau, la densité de sa vapeur est 6,39; elle est donc trois fois plus forte que celle du chlorure gazeux. Chaque volume contient 1 v. 1,2 de cyanogène et 1 v. 1/2 de chlore. La formule Cy^3Cl^3 représente un

équivalent de chlorure de cyanogène solide ou 4 volumes de vapeur. Ces quatre volumes résultent de la condensation de 6 volumes de chlore et de 6 volumes de cyanogène.

Il est peu soluble dans l'eau froide, et décomposé par l'eau bouillante en acides chlorhydrique et cyanurique. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement; l'eau le précipite de cette dissolution. Il peut se combiner avec le gaz ammoniac et former le composé suivant : $(AzH^3)^2,Cy^2Cl^2$.

Le chlorure de cyanogène est très délétère.

Préparation.

On l'obtient en versant de l'acide cyanhydrique dans un flacon de chlore bien sec, et en exposant le flacon à la radiation solaire : dans cette préparation il faut éviter l'emploi d'un excès d'acide cyanhydrique.

On doit à M. Persoz une observation intéressante sur un mode de production du chlorure de cyanogène solide. En conservant, dans un tube fermé aux deux extrémités, du chlorure de cyanogène gazeux liquéfié par sa propre pression, ce chlorure se transforme, au bout de quelque temps, en chlorure de cyanogène solide et cristallisé.

BROMURE DE CYANOGÈNE. CyBr.

Le bromure de cyanogène se prépare en chauffant un mélange de cyanure de mercure et de brome, et en recueillant dans un récipient le produit de la réaction. Ce corps est solide, incolore, d'une odeur pénétrante, très soluble dans l'eau et l'alcool; il entre en ébullition vers 40°, et il cristallise en cubes.

Le bromure de cyanogène est formé de volumes égaux de cyanogène et de brome unis sans condensation. La densité de sa vapeur est de 3,607. La formule CyBr représente 4 volumes de vapeur.

Il produit avec l'ammoniaque les deux composés suivants :

$$CyBr,6AzH^3$$
$$CyBr,2AzH^3.$$

IODURE DE CYANOGÈNE. CyI.

L'iodure de cyanogène a pour formule CyI; il est formé de volumes égaux de cyanogène et de vapeur d'iode. Ce corps est blanc, soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles; son odeur est vive et piquante. Les alcalis le décomposent en cyanure et en iodate. Il cristallise en longues aiguilles soyeuses.

Préparation.

On l'obtient en soumettant à une douce chaleur, dans un flacon, un mélange de cyanure de mercure et d'iode; on opère ordinairement sur 1 p. 1/2 de cyanure de mercure et 3 parties d'iode. Il se forme de l'iodure de mercure et de l'iodure de cyanogène qui se volatilise et se dépose sur les parois du flacon en belles aiguilles d'un blanc de neige.

La plupart des cyanures et des cyanoferrures, chauffés avec de l'iode, donnent aussi de l'iodure de cyanogène.

L'iodure de cyanogène forme avec le gaz ammoniac, d'après M. Bineau, deux combinaisons qui sont représentées par les formules :

$$CyI, AzH^3$$
$$CyI, 3AzH^3.$$

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX.

Tous les métaux sont solides à la température ordinaire, à l'exception du mercure qui est liquide.

La plupart des métaux possèdent un éclat, qu'ils perdent quand on les amène à un grand état de division, et donnent alors des poudres qui sont ordinairement noires ou grises et redeviennent brillantes lorsqu'on les frotte avec un corps dur.

Les métaux pris en masse sont tous opaques, mais la lumière peut les traverser s'ils sont réduits en feuilles d'une grande minceur. C'est ainsi qu'une feuille d'or battu paraît verte en l'interposant entre l'œil et la lumière

La couleur ordinaire des métaux est le blanc gris; cependant l'or, le cuivre, le titane, le tantale, sont d'un jaune rougeâtre.

Les métaux sont en général inodores; cependant l'étain, le cuivre, le fer, le plomb, exhalent une odeur désagréable, surtout quand on les frotte avec la main.

Quelques métaux ont une saveur particulière et désagréable.

Les métaux sont plus lourds que l'eau, à l'exception toutefois du potassium et du sodium : l'écrouissage augmente ordinairement leur densité. Nous donnons, dans le tableau suivant, la densité des principaux métaux.

Densité des principaux métaux.

Platine. laminé	22,069	Cuivre rouge fondu	8,788
Platine. passé à la filière	21,041	Molybdène	8,611
Platine. forgé	20,336	Cadmium	8,604
Or. forgé	19,361	Nickel fondu	8,279
Or. fondu	19,258	Cobalt fondu	7,811
Iridium	18,680	Fer en barre	7,788
Tungstène	17,600	Fer fondu	7,207
Mercure	13,568	Etain fondu	7,291
Palladium	11,300	Zinc fondu	6,861
Rhodium	10,649	Manganèse	7,500
Plomb fondu	11,352	Antimoine fondu	6,712
Argent fondu	10,474	Chrome	5,900
Osmium	10,000	Titane	5,300
Bismuth fondu	9,822	Sodium	0,972
Cuivre en fil	8,878	Potassium	0,865

La dureté des métaux est très variable; quelques uns, comme le plomb, l'étain, sont très mous; d'autres, comme le fer, l'antimoine, sont fort durs; la présence de petites quantités de carbone, d'arsenic, de phosphore, augmente en général la dureté des métaux.

La ductilité est la propriété que possèdent les métaux de s'allonger en fils, lorsqu'on les étire en les passant à travers la filière.

La malléabilité est la propriété dont jouissent les métaux de se réduire en feuilles minces par l'action du marteau ou du laminoir. Les métaux ou les alliages qui ont subi l'action du marteau, de la filière ou du laminoir, deviennent presque toujours durs et cassants; pour continuer à les réduire en fils ou en lames, il faut les recuire de temps en temps et les laisser refroidir lentement. Les métaux sont différemment ductiles et malléables; nous classerons ici les principaux métaux d'après l'ordre de leur ductilité et de leur malléabilité.

Ordre de ductilité.	*Ordre de malléabilité.*
Or.	Or.
Argent.	Argent.
Platine.	Cuivre.
Fer.	Étain.
Cuivre.	Platine.
Zinc.	Plomb.
Étain.	Zinc.
Plomb.	Fer.

La malléabilité et la ductilité sont en général augmentées par la chaleur.

La ténacité est la force qui s'oppose à la rupture; cette propriété est très variable pour les différents métaux.

On compare la ténacité des métaux entre eux en recherchant les poids qui déterminent la rupture de fils de même diamètre.

Des fils métalliques de deux millimètres de diamètre rompent sous les poids suivants :

	k.		k
Fer.	249,159	Or.	68,216
Cuivre.	137,399	Étain..	24,200
Platine	124,000	Zinc.	12,710
Argent.	85,062		

Les métaux sont d'autant plus élastiques et sonores, qu'ils sont plus durs; certains alliages de cuivre et d'étain sont plus sonores que des métaux purs.

La structure des métaux est tantôt lamelleuse, tantôt grenue. Cette propriété est importante à considérer dans les métaux, parce qu'elle permet souvent de les distinguer les uns des autres. La texture est *grenue* dans le fer, *lamelleuse* dans l'antimoine, le bismuth, le zinc.

Les métaux peuvent affecter des formes cristallines régulières, qui sont en général, l'octaèdre, le cube ou les formes qui en dérivent.

Les métaux sont de tous les corps simples ceux qui conduisent le mieux la chaleur et l'électricité.

D'après M. Despretz, les métaux peuvent être rangés dans l'ordre suivant par rapport à la conductibilité pour la chaleur :

Or.	10000	Fer.	3743
Argent.	9730	Zinc.	3638
Platine.	9810	Étain.	3039
Cuivre.	8932	Plomb.	1796

MM. Becquerel et Pouillet ont aussi classé les différents métaux d'après leur conductibilité électrique. Nous donnerons ici les résultats qui ont été obtenus par M. Becquerel :

Cuivre.	10000	Fer.	1580
Or.	9360	Étain.	1550
Argent.	7360	Plomb.	830
Zinc.	2850	Mercure	345
Platine.	1880	Potassium	133

La fusibilité des métaux est très variable. Les uns, comme le plomb, l'étain, fondent bien au-dessous du rouge ; d'autres, comme le platine, le rhodium, l'iridium, ne fondent qu'à l'aide de fortes lentilles ou du chalumeau à gaz oxigène et hydrogène.

Le tableau suivant donne l'ordre de fusibilité des principaux métaux :

Mercure.	— 39°	Manganèse entre la fonte et le fer.	
Potassium.	+ 58	Nickel. idem.	
Sodium.	90	Fer forgé	2118
Étain	230	Palladium.	Presque infusibles, s'agglomérant seulement à un feu de forge violent.
Bismuth.	246	Molybdène	
Plomb.	312	Uranium.	
Cadmium	360	Tungstène	
Zinc.	370	Chrome.	
Antimoine.	432	Titane.	
Argent.	1022	Cerium.	Infusibles au feu de forge le plus violent ; fusibles au chalumeau à gaz hydrogène et oxigène.
Cuivre.	1092	Osmium.	
Or.	1102	Iridium.	
Fonte grise	1587	Rhodium.	
Acier.—Entre la fonte et le fer.		Platine.	

ACTION DE L'OXIGÈNE, DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE ET DE L'EAU SUR LES MÉTAUX.

Quelques métaux, comme le potassium, le sodium, absorbent l'oxigène à la température ordinaire ; mais la plupart des métaux ne sont oxidés par l'oxigène qu'à l'aide d'une température plus ou moins élevée. Quel-

ques métaux tels que l'or, le platine, le palladium, le rhodium, l'iridium, n'absorbent l'oxigène à aucune température.

L'air sec agit sur les métaux comme l'oxigène, mais avec moins d'énergie; l'air humide oxide les métaux plus rapidement que l'air sec; il se forme alors des oxides qui sont ordinairement hydratés et carbonatés.

Plusieurs métaux peuvent décomposer l'eau à la température ordinaire, comme le potassium et le sodium; d'autres comme le fer, le zinc, l'étain, l'antimoine, etc., n'agissent sur l'eau qu'à une température voisine du rouge. Certains métaux tels que l'or, le platine, n'exercent aucune action sur l'eau, même sous l'influence d'une température rouge.

Les acides déterminent quelquefois l'action de l'eau sur les métaux; l'oxigène de l'eau s'unit dans ce cas au métal pour former un oxide qui se combine à l'acide, tandis que l'hydrogène se dégage. Certains acides comme l'acide azotique, l'acide sulfurique concentré, peuvent même céder une partie de leur oxigène aux métaux.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

La meilleure classification des métaux a été proposée par M. Thenard: nous l'adopterons, sauf les modifications introduites par M. Regnault, qui du reste laissent subsister entièrement les bases de la classification de M. Thenard.

Les métaux sont classés d'après leur degré d'affinité pour l'oxigène et se trouvent divisés en six sections.

Cette affinité est constatée :

1° Par l'action que l'oxigène exerce sur les métaux;

2° Par l'action de la chaleur sur les oxides, et par la réduction plus ou moins facile de ces oxides;

3° Par la décomposition que les métaux font éprouver à l'eau directement ou en présence des acides.

Première section. Les métaux de la première section absorbent l'oxigène à la température la plus élevée, décomposent l'eau à froid, en dégagent de l'hydrogène et produisent des oxides alcalins énergiques. Ils manifestent une grande affinité pour l'oxigène. Les métaux de cette section sont :

Le potassium, le sodium, le lithium, le barium, le strontium, le calcium.

Deuxième section. Les métaux de la seconde section absorbent l'oxigène à une température très élevée et ne décomposent l'eau qu'entre 100 et 200°, et quelquefois seulement en rouge sombre. Les métaux de cette section sont:

Le glucinium, l'aluminium, le magnésium, le zirconium, le thorium, l'yttrium, le cérium, le lanthane, le didyme, le manganèse, l'uranium, le pélopium, le niobium, l'erbium et le terbium.

Troisième section. Les métaux de la troisième section absorbent l'oxigène à une température élevée, ne décomposent l'eau qu'au rouge ou à

la température ordinaire en présence des acides. Les métaux de cette section sont :

Le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cadmium, le chrome, le vanadium.

Quatrième section. Les métaux de cette section absorbent l'oxigène à une température élevée, décomposent l'eau au rouge, mais ne la décomposent pas en présence des acides. Les métaux de cette section sont :

Le tungstène, le molybdène, l'osmium, le tantale, le titane, l'étain, l'antimoine.

Cinquième section. Les métaux de la cinquième section ne décomposent la vapeur aqueuse que lentement et à une température très élevée ; leurs oxides ne sont pas réduits par la chaleur. Ces métaux sont :

Le bismuth, le plomb, le cuivre.

Sixième section. Cette section comprend les métaux appelés *nobles*, qui ne décomposent pas l'eau, et dont les oxides sont réduits par la chaleur. Ces métaux sont :

Le mercure, l'argent, le rhodium, l'iridium, le palladium, le ruthénium, le platine et l'or.

Les métaux sont quelquefois divisés :

1° *En métaux alcalins*, qui sont : Le potassium, le sodium, le lithium ;

2° *En métaux alcalino-terreux*, qui sont : Le calcium, le barium, le strontium ;

3° *En métaux terreux*, qui sont : L'aluminium, le magnésium, le glucinium, le zirconium, l'yttrium, l'erbium, le terbium, le thorinium, le pélopium, le niobium, le cérium, le lanthane, le didyme ;

4° *En métaux proprement dits*, qui sont : Le manganèse, le fer, le chrome, le zinc, le cadmium, le cobalt, le nickel, l'étain, le titane, l'antimoine, le bismuth, le plomb, le cuivre, l'uranium, le molybdène, le vanadium, le tungstène, le tantale, le mercure, l'argent, l'or, le platine, l'osmium, l'iridium, le rhodium, le palladium, le ruthénium.

Nous ne traiterons pas ici d'une manière générale de l'extraction des métaux ; tout ce qui a rapport à leur gisement et à leur métallurgie sera donné avec détail en parlant des métaux en particulier.

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXIDES.

On donne le nom d'oxides aux composés binaires formés par la combinaison d'un métal avec l'oxigène.

Les oxides sont divisés en quatre classes, savoir :

1° Les oxides basiques ;

2° Les oxides acides (acides métalliques) ;

3° Les oxides indifférents ;

4° Les oxides salins.

Les oxides basiques appartenant aux métaux de la première section ont la propriété de neutraliser les acides, de verdir le sirop de violettes, de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, et de faire passer au rouge brun la couleur jaune du curcuma.

Les oxides acides possèdent les propriétés des acides, neutralisent les bases, forment avec elles des sels, et rougissent souvent la teinture de tournesol.

Les oxides indifférents sont ceux qui ne se combinent, ni avec les oxides, ni avec les bases. Les bi-oxides de *barium*, de *calcium*, de *manganèse*, de *strontium*, etc., sont des oxides indifférents.

Les oxides salins sont ceux qui résultent de la combinaison de deux oxides d'un même métal, l'un fonctionnant comme acide, l'autre comme base: ainsi, l'oxide rouge de manganèse Mn^3O^4, peut être considéré comme une combinaison de $Mn^2O^3 + MnO$; dans ce cas Mn^2O^3 joue le rôle d'acide: le minium Pb^3O^4 est un oxide salin, formé par la combinaison de PbO^2 (acide plombique) avec PbO; l'oxide de fer magnétique Fe^3O^4 peut être représenté par $Fe^2O^3 + FeO$; le sesqui-oxide de fer fonctionne alors comme acide.

Nous présentons dans un tableau général la composition de tous les oxides classés d'après leurs propriétés chimiques: on remarquera que la même combinaison d'un métal avec l'oxigène peut jouer le rôle d'acide avec les bases fortes, et le rôle de base avec les acides; tels sont les oxides d'aluminium, de zinc, d'antimoine, de bi-oxide de cuivre, de protoxide d'étain, d'oxide de plomb, etc.

OXIDES MÉTALLIQUES BASIQUES.

Alumine.	Al^2O^3	Sesqui-oxide de cobalt. . . . se dissout dans l'acide acétique.	Co^2O^3
Sesqui-oxide d'antimoine. . .	Sb^2O^3	Protoxide de cuivre.	Cu^2O
Sous-oxide d'argent.	Ag^2O	Bi-oxide de cuivre.	CuO
Protoxide d'argent	AgO	Protoxide d'étain	SnO
Barite.	BaO	Protoxide de fer.	FeO
Sesqui-oxide de bismuth . .	Bi^2O^3	Sesqui-oxide de fer	Fe^2O^3
Oxide de cadmium	CdO	Glucine.	Gl^2O^3
Chaux.	CaO	Protoxide d'iridium.	IrO
Protoxide de cérium	CeO	Bi-oxide d'iridium	IrO^2
Sesqui-oxide de cérium. . . .	Ce^2O^3	Lithine	LiO
Protoxide de chrome.	CrO	Magnésie	MgO
Sesqui-oxide de chrome. . .	Cr^2O^3	Protoxide de manganèse. . .	MnO
Oxide de cobalt intermédiaire. — Composition inconnue. — Se dissout en vert dans l'acide oxalique.		Sesqui-oxide de manganèse .	Mn^2O^3
Oxide de cobalt	CoO	Protoxide de mercure. . . .	Hg^2O

Peroxide de mercure	HgO	Sesqui-oxide de rhodium . .	Rh^2O^3?
Protoxide de molybdène. . .	MoO	Soude.	NaO
Bi-oxide de molybdène . . .	MoO^2?	Strontiane.	StO
Oxide de nickel.	NiO	Protoxide de titane.	TiO
Protoxide d'osmium.	OsO?	Thorine.	ThO
Sesqui-oxide d'osmium . . .	Os^2O^3?	Protoxide d'uranium (urane)	UO
Bi-oxide d'osmium	OsO^2	Sesqui-oxide d'uranium. . .	U^2O^3
Protoxide de palladium. . .	PdO	Yttria.	YO
Protoxide de platine.	PtO	Oxide de vanadium.	VO^2
Bi-oxide de platine	PtO^2	Oxide de zinc.	ZnO
Protoxide de plomb.	PbO	Oxide de terbium	TeO
Potasse.	KO	Oxide d'erbium	ErO

OXIDES MÉTALLIQUES ACIDES (ACIDES MÉTALLIQUES).

Alumine. . . . . (acide aluminique).	Al^2O^3,HO	Peroxide de manganèse. .	MnO^2?
Oxide d'antimoine. . .	Sb^2O^3,HO	Acide molybdique	MoO^3
Acide antimonique . . .	Sb^2O^5	Acide aureux, protoxide d'or.	Au^2O
Acide bismuthique. . . .	Bi^2O^5	Acide aurique.	Au^2O^3
Acide chromique.	CrO^3	Acide osmieux.	OsO^3
Acide perchromique. . .	Cr^2O^7	Acide osmique.	OsO^4
Sesqui-oxide de chrome . (acide chromeux.)	Cr^2O^3,10HO	Bi-oxide de palladium. .	PdO^2?
Acide cuivrique. — Composition inconnue.		Bi-oxide de platine . . .	PtO^2
Oxide de cuivre	CuO,HO	Protoxide de plomb. . .	PbO,HO
Protoxide d'étain	SnO,HO	Acide plombique.	PbO^2
Acide stannique.	SnO^2,HO	Acide tantalique.	Ta^2O^3
Acide métastannique. . .	Sn^5O^{10},10HO	Oxide de titane.	TiO
Acide ferrique.	FeO^3	Acide titanique	TiO^2
Bi-oxide d'iridium. . . .	IrO^2	Acide tungstique.	WO^3
Acide iridique.	IrO^3?	Oxide de tungstène . . .	WO^2?
Acide manganique. . . .	MnO^3	Acide uranique.	U^2O^3
Acide permanganique. .	Mn^2O^7	Acide vanadeux	VO^2
		Acide vanadique.	VO^3
		Oxide de zinc.	ZnO

OXIDES MÉTALLIQUES INDIFFÉRENTS.

Peroxide d'argent.	AgO^2	Peroxide de potassium. . . .	KO^2
Bi-oxide de barium.	BaO^2	Protoxide de rhodium. . . .	RhO
Bi-oxide de calcium.	CaO^2	Sous-oxide de sodium. . . .	Na^2O
Sesqui-oxide de cobalt	Co^2O^3	Peroxide de sodium.	Na^2O^3
Peroxide de cuivre	CuO^2	Peroxide de strontium. . . .	StO^2
Sesqui-oxide d'iridium. . . .	Ir^2O^3	Protoxide de tantale	TaO
Peroxide de manganèse. . . .	MnO^2	Oxide de tungstène.	WO^2
Sesqui-oxide de nickel	Ni^2O^3	Sous-oxide d'uranium	U^4O^3
Bi-oxide d'osmium.	OsO^2	Protoxide de vanadium. . . .	VO
Sous-oxide de plomb.	Pb^2O	Sous-oxide de zinc.	Zn^2O
Sous-oxide de potassium . . .	K^2O	Peroxide de zinc.	ZnO^2

OXIDES MÉTALLIQUES SALINS.

Antimoniate de protoxide d'antimoine. . . .	(Sb^2O^5,Sb^2O^3).
Bismusthate de bismuth.	Bi^2O^5,Bi^2O^3.
Chromate de protoxide de chrome.	CrO^3,CrO.
Chromate de sesqui-oxide de chrome. . . .	CrO^3,Cr^2O^3.
Stannate de protoxide d'étain.	SnO^2,SnO.
Métastannate de protoxide d'étain.	Sn^5O^{10},SnO.
Oxide de fer magnétique.	Fe^2O^3,FeO.
Oxide de fer des battitures.	$(FeO)^4,Fe^2O^3$. $(FeO)^6,Fe^2O^3$.
Oxide rouge de manganèse.	Mn^2O^3,MnO.
Oxides de cobalt intermédiaires.	CoO,Co^2O^3. $(CoO)^4,Co^2O^3$.
Molybdate de molybdène.	$(MoO^3)^4,MoO^2$. $(MoO^3)^2,MoO^2$
Plombates de protoxide de plomb (miniums).	PbO^2,PbO. $PbO^2,2PbO$. $PbO^2,3PbO$. $PbO^2,5PbO$.
Oxides intermédiaires de rhodium.	$(RhO)^3,Rh^2O^3$ $(RhO)^2,Rh^2O^3$ RhO,Rh^2O^3 } ?
Titanate de titane.	TiO^2,TiO.
Oxide bleu de tungstène.	WO^3,WO^2.
Oxides d'uranium intermédiaires.	$(UO)^2,U^2O^3$. UO,U^2O^3.
Vanadate d'oxide de vanadium.	VO^3,VO.

Action de la chaleur sur les oxides.

Les oxides des métaux de la 6e section perdent leur oxigène, et se réduisent complétement par l'action de la chaleur.

Aucun des autres oxides n'est réduit complétement par la chaleur, mais certains acides métalliques, comme l'acide chromique, l'acide ferrique, les acides manganique et permanganique, l'acide plombique, quelques peroxides, comme ceux de manganèse et de cuivre, perdent une partie de leur oxigène lorsqu'on les chauffe.

Les oxides métalliques sont d'ailleurs presque tous fixes. La plupart ne fondent qu'à une température très élevée.

Action de la pile.

Tous les oxides, à l'exception des oxides terreux, peuvent être décomposés par la pile. Lorsqu'on met un oxide en contact avec les deux pôles d'une pile, on voit bientôt le métal réduit apparaître au pôle négatif.

Quand le métal peut s'amalgamer, on facilite la décomposition de l'oxide en se servant du mercure : on donne à l'oxide légèrement hu-

mecté la forme d'une coupelle que l'on remplit de mercure. Cette coupelle est mise sur une plaque métallique, qui communique avec le pôle positif de la pile, et le pôle négatif communique avec le mercure; on obtient au bout d'un certain temps un amalgame qui par la distillation donne le métal de l'oxide.

Action de l'oxigène.

Plusieurs oxides absorbent l'oxigène lorsqu'ils sont en contact avec ce gaz ou avec l'air, soit à la température ordinaire, soit à une température élevée : tels sont les protoxides de potassium, de sodium, de barium, de fer, de manganèse, d'étain, de cuivre, de plomb, etc.

Les hydrates de protoxide de fer, d'étain, de cuivre, de manganèse, absorbent rapidement l'oxigène de l'air, et se changent en de nouveaux oxides qui ont pour formules ; Fe^2O^3; SnO^2; CuO et Mn^2O^3.

Action de l'hydrogène.

L'hydrogène réduit sous l'influence de la chaleur les oxides des quatre dernières sections; il faut excepter cependant l'oxide de manganèse et l'oxide de chrome.

L'hydrogène ramène à l'état de protoxide, les peroxides des deux premières sections, ainsi que le peroxide de manganèse.

Certains oxides, surtout ceux de la dernière section, sont réduits par l'hydrogène à une température peu élevée.

Les oxides réduits par l'hydrogène laissent toujours le métal pur: c'est ainsi que l'on prépare souvent des métaux dans les laboratoires.

Action du carbone.

Le carbone réduit à une température plus ou moins élevée les oxides métalliques, excepté les oxides terreux ou ceux de la deuxième section et les oxides alcalino-terreux.

Le carbone, dans son action sur les oxides, peut produire de l'acide carbonique ou de l'oxide de carbone, suivant la proportion de carbone employé et l'affinité du métal pour l'oxigène. Si l'oxide est facile à réduire comme les oxides de cuivre et d'argent, on obtient toujours de l'acide carbonique. Si la réduction ne s'opère qu'à une température très élevée et si le charbon est en excès, il se produit de l'oxide de carbone. Lorsque la réduction a lieu à une température voisine du rouge, on obtient à la fois de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique.

On se sert du charbon dans les exploitations métallurgiques pour extraire les métaux de leurs oxides. Le charbon produit, en brûlant, la chaleur nécessaire à la réduction et enlève en même temps l'oxigène de l'oxide qui se transforme en oxide de carbone ou en acide carbonique.

La dureté des métaux est très variable; quelques uns, comme le plomb, l'étain, sont très mous; d'autres, comme le fer, l'antimoine, sont fort durs; la présence de petites quantités de carbone, d'arsenic, de phosphore, augmente en général la dureté des métaux.

La ductilité est la propriété que possèdent les métaux de s'allonger en fils, lorsqu'on les étire en les passant à travers la filière.

La malléabilité est la propriété dont jouissent les métaux de se réduire en feuilles minces par l'action du marteau ou du laminoir. Les métaux ou les alliages qui ont subi l'action du marteau, de la filière ou du laminoir, deviennent presque toujours durs et cassants; pour continuer à les réduire en fils ou en lames, il faut les recuire de temps en temps et les laisser refroidir lentement. Les métaux sont différemment ductiles et malléables; nous classerons ici les principaux métaux d'après l'ordre de leur ductilité et de leur malléabilité.

Ordre de ductilité.	*Ordre de malléabilité.*
Or.	Or.
Argent.	Argent.
Platine.	Cuivre.
Fer.	Étain.
Cuivre.	Platine.
Zinc.	Plomb.
Étain.	Zinc.
Plomb.	Fer.

La malléabilité et la ductilité sont en général augmentées par la chaleur.

La ténacité est la force qui s'oppose à la rupture; cette propriété est très variable pour les différents métaux.

On compare la ténacité des métaux entre eux en recherchant les poids qui déterminent la rupture de fils de même diamètre.

Des fils métalliques de deux millimètres de diamètre rompent sous les poids suivants :

	k.		k
Fer.	249,159	Or.	68,216
Cuivre.	137,399	Étain.	24,200
Platine	124,000	Zinc.	12,710
Argent.	85,062		

Les métaux sont d'autant plus élastiques et sonores, qu'ils sont plus durs; certains alliages de cuivre et d'étain sont plus sonores que des métaux purs.

La structure des métaux est tantôt lamelleuse, tantôt grenue. Cette propriété est importante à considérer dans les métaux, parce qu'elle permet souvent de les distinguer les uns des autres. La texture est *grenue* dans le fer, *lamelleuse* dans l'antimoine, le bismuth, le zinc.

2° Dans l'action d'un métal sur un oxide, il peut se faire une réduction incomplète et un oxide moins oxigéné que le premier, qui reste libre ou se combine avec l'oxide qui s'est formé;

3° Le métal peut enfin n'exercer aucune action sur l'oxide.

Le potassium et le sodium qui ont une grande affinité pour l'oxigène, décomposent presque tous les oxides métalliques.

Préparation des oxides.

Il existe un grand nombre de procédés de préparation des oxides ; nous ne citerons que les principaux.

On obtient les oxides métalliques :

1° Par l'action de l'oxigène ou de l'air atmosphérique sur les métaux chauffés au rouge; c'est ainsi que se préparent les oxides de plomb, de zinc, de cuivre, etc.;

2° En attaquant les métaux par des corps oxidants, tels que l'acide azotique, l'azotate de potasse, le chlorate de potasse ;

3° Par la calcination des azotates, des carbonates, quelquefois même des sulfates, des oxalates ;

4° Par la voie humide, en précipitant les sels métalliques solubles par la potasse, la soude, ou l'ammoniaque. Dans ce cas les oxides sont presque toujours hydratés ;

5° En faisant bouillir dans l'eau un carbonate soluble, avec un oxide qui forme un sel insoluble avec l'acide carbonique;

6° En traitant par l'eau oxigénée certains oxides hydratés ou en dissolution, tels que les oxides de cuivre, de zinc, de calcium, de barium, de strontium, etc.;

7° En soumettant à l'influence du chlore certains oxides, comme les protoxides de manganèse, de cobalt et de nickel, on enlève une partie du métal uni à l'oxigène, et on obtient un degré d'oxidation plus élevé.

L'action du chlore sur les oxides métalliques a été surtout examinée par M. Berthier. Ce chimiste a constaté qu'il se produit ainsi des oxides plus ou moins oxigénés, suivant les proportions respectives d'oxide et de chlore employées. Ce fait est exprimé par les deux formules suivantes, qui démontrent que dans l'action du chlore sur le protoxide de manganèse, il peut se produire du sesqui-oxide ou du peroxide de manganèse :

$$2MnO + Cl = MnO^2 + MnCl;$$
$$3MnO + Cl = Mn^2O^3 + MnCl.$$

Les carbonates des oxides précédemment désignés peuvent être substitués aux oxides et produire, comme eux, des peroxides sous l'influence prolongée du chlore. Dans cette réaction, l'acide carbonique éliminé par le chlore se dégage.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

Avant Lavoisier, le nom de *sel* était appliqué indistinctement à un certain nombre de corps dont la composition et les propriétés ne présentaient souvent entre elles aucune analogie. Il suffisait qu'une substance fût solide, cristallisable, transparente, soluble dans l'eau, pour qu'on lui donnât le nom de sel. Lavoisier fixa le premier la véritable nature des sels et en donna la définition suivante :

Un sel est un corps formé par la combinaison d'un acide avec une base, dans lequel les propriétés de l'acide et de la base se trouvent plus ou moins neutralisées.

A l'époque où Lavoisier proposait cette définition du sel, les hydracides n'étaient pas encore connus. On pensait qu'un sel résultait nécessairement de la combinaison d'une base avec un oxacide et devait contenir les éléments de l'acide et de la base.

Plus tard, on démontra l'existence d'une nouvelle classe d'acides, les *hydracides*, qui, en s'unissant aux bases, formaient de l'eau et des composés binaires.

Les chimistes se trouvèrent alors placés dans l'alternative, ou d'abandonner la définition donnée par Lavoisier, ou de rejeter de la classe des sels, les corps qui, tels que le sel marin, tout en présentant les propriétés générales des sels, s'en éloignaient par la composition.

M. Berzélius proposa de donner le nom de *sels haloïdes* aux composés binaires, résultant de la réaction des hydracides sur les bases. Les chlorures, les bromures, les iodures, les fluorures, les cyanures, les sulfures, sont considérés par M. Berzélius comme des *sels haloïdes*.

On a même donné plus d'extension encore à la définition du sel, et l'on a proposé d'appliquer indistinctement le nom de sel à tous les composés résultant de l'union de deux corps binaires. Ainsi, la combinaison du perchlorure d'or (Au^2Cl^3) avec un autre chlorure devint un *chlorosel*. Les combinaisons des sulfures entre eux ont été nommées des *sulfosels*.

Les sels formés par les oxacides et que l'on nomme *oxisels*, peuvent s'unir entre eux pour former des sels doubles; c'est ainsi que le sulfate de potasse se combine au sulfate d'alumine et constitue l'alun.

Il arrive souvent qu'un oxide se combine à un oxisel ou à un sel haloïde; tels sont les sous-sulfates, les sous-azotates de mercure, de fer; les oxichlorures de calcium, de mercure, etc.

Quelquefois enfin un oxisel peut se combiner avec un sel haloïde (Ex.: azotate d'argent et cyanure de mercure).

PHÉNOMÈNES DE LA SATURATION.

Lorsqu'on verse avec précaution dans un acide une dissolution d'une base, on reconnaît que les propriétés de l'acide et de la base disparaissent graduellement. Il vient un moment où ces deux corps ont perdu leur saveur caractéristique, leur action sur la teinture de tournesol, etc.; on dit alors que l'*acide a été saturé* par la *base*.

Il arrive fréquemment qu'après la saturation, il s'est produit un sel qui ne présente plus les caractères de la base et de l'acide employés.

On a donné d'abord le nom de *sels neutres* aux composés salins dans lesquels les propriétés respectives de l'acide et de la base se trouvent *neutralisées*. On verra que cette expression de *sel neutre* a pris plus tard une autre signification.

On reconnaît le moment où la neutralité est complète, à l'aide des substances colorantes, qui se modifient facilement sous l'influence des acides ou des bases.

Ainsi la teinture de tournesol, le sirop de violettes, la dissolution de la matière colorante du bois de Campêche (hématine), le curcuma, etc., pourront être employés pour reconnaître la neutralité d'une liqueur, c'est-à-dire le moment où l'acide et la base auront cessé d'agir sur les réactifs colorés.

La teinture de tournesol est le réactif coloré le plus fréquemment employé pour reconnaître la présence des acides et des bases. Il est donc nécessaire de connaître sa composition.

Nous empruntons à M. Chevreul les considérations suivantes sur les réactifs colorés.

Le tournesol bleu doit être considéré comme un véritable sel résultant de la combinaison d'une base avec un acide qui est rouge.

Un acide rougit le tournesol, parce qu'il isole l'acide rouge qui existe dans la teinture de tournesol.

Le sulfate de potasse ne réagit plus sur le tournesol, parce que l'acide sulfurique et la potasse ont une affinité mutuelle assez forte pour que les principes colorants de la teinture de tournesol ne puissent se combiner à la base ou à l'acide, de manière à former des combinaisons d'une autre couleur que celle des principes colorants à l'état de pureté.

S'il existait une matière colorante assez énergique pour enlever l'acide sulfurique à la potasse, le sulfate de potasse, en présence de cette matière colorante, aurait une réaction acide.

On voit donc que la neutralité d'un sel par rapport aux réactifs colorés n'est jamais une propriété absolue; mais toujours relative. Il pourra même arriver que les indications données par les réactifs colorés soient

contradictoires, c'est-à-dire qu'un sel soit *neutre* relativement à tel réactif coloré, et *acide* ou *alcalin* relativement à tel autre.

Ainsi, l'azotate et l'acétate de plomb qui *rougissent* le tournesol, *bleuissent* l'hématine.

« Un sel absolument neutre, d'après M. Chevreul, serait celui dont les » principes ne pourraient s'unir avec les corps auxquels ils se combinaient » avant leur union mutuelle.

» Or, la neutralité, considérée d'une manière absolue, ne peut ja- » mais s'observer, et les réactifs colorés, employés pour reconnaître la » neutralité des sels, ne peuvent donner que des indications relatives. »

On remarquera pourtant que les réactifs colorés étant éminemment sensibles à l'action des acides et des bases, peuvent servir dans un grand nombre de cas à constater la neutralité des sels, surtout lorsque les bases et les acides qui se combinent sont également énergiques.

Ainsi, l'on peut employer des réactifs colorés pour reconnaître la neutralité des sels formés par les acides sulfurique, azotique, acétique, oxalique, tartrique, citrique, etc., avec la potasse, la soude, l'ammoniaque.

On peut être assuré qu'il reste encore dans une liqueur une certaine quantité de base ou d'acide à saturer, lorsqu'en combinant un acide énergique avec une base également énergique, la liqueur présente une réaction alcaline ou acide aux réactifs colorés.

Si les réactifs colorés peuvent servir à reconnaître la neutralité d'un sel qui contient un acide et une base également énergiques, ils deviennent insuffisants lorsque le sel est formé par la combinaison d'un acide fort et d'une base faible. Ainsi, l'acide sulfurique qui forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, des sulfates neutres *aux réactifs colorés*, ne produit que des sulfates acides aux réactifs colorés en s'unissant à l'alumine, au peroxide de fer, à l'oxide de cuivre, etc., qui sont des bases moins fortes que la potasse et la soude. On considère alors comme *neutres* les sels dans lesquels le rapport entre l'oxigène de l'acide et l'oxigène de la base est le même que celui que l'on observe dans les sels du même genre qui, formés d'acide et de base énergiques, sont neutres aux réactifs colorés.

Ainsi, dans les sulfates neutres de potasse et de soude KO,SO^3 et NaO,SO^3, le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base étant de 3 : 1, on a considéré comme des sulfates neutres tous les sulfates dans lesquels ce rapport se retrouvait. Les sulfates neutres de cuivre, de mercure, quoique rougissant le toursenol, ont donc pour formules : CuO,SO^3 et HgO,SO^3.

Lorsque l'acide sulfurique est combiné à des sesqui-oxides, c'est-à-dire à des bases qui contiennent deux équivalents de métal pour trois équivalents d'oxigène, pour que le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxi-

gène de la base soit toujours celui de 3 : 1, le sel pour être neutre devra contenir trois équivalents d'acide contre un équivalent de base.

Les sulfates neutres d'alumine, de peroxide de fer, de sesqui-oxide de chrome, auront donc pour formules:

$$Al^2O^3,(SO^3)^3$$
$$Fe^2O^3,(SO^3)^3$$
$$Cr^2O^3,(SO^3)^3$$

Ce que nous venons de dire pour les sulfates s'applique aux autres classes de sels. Ainsi l'azotate de potasse (KO,AzO^5) est neutre aux réactifs colorés; dans ce sel, le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base est de 5 : 1 ; ce rapport sert à fixer la neutralité de tous les autres azotates, qui seront représentés d'une manière générale par la formule MO,AzO^5.

On voit donc que, pour déterminer la neutralité d'un sel contenant un acide et une base inégalement énergiques, les réactifs colorés devenant insuffisants, on se fonde, pour exprimer la neutralité du sel, sur le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base.

Ce rapport étant une fois déterminé, on appelle *acides* ou *basiques*, les sels dans lesquels le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base n'est plus celui que l'on a observé dans les sels neutres. Le sel acide est celui qui contient plus d'acide que le sel neutre, le sel basique celui qui en contient moins.

Nous donnerons ici quelques formules de sels neutres acides et basiques, M représentant un équivalent de métal.

Sulfates neutres	MO,SO^3
Bisulfates	$MO,(SO^3)^2$
Sesquisulfates	$MO,(SO^3)^{1\frac{1}{2}}$
Sulfates tribasiques	$(MO)^3,SO^3$
— sexbasiques	$(MO)^6,SO^3$
Azotates neutres	MO,AzO^5
— bibasiques	$(MO)^2,AzO^5$
— tribasiques	$(MO)^3,AzO^5$
Carbonates neutres	MO,CO^2
Bicarbonates	$MO,(CO^2)^2$
Sesquicarbonates	$(MO)^2,(CO^2)^3$
Carbonates bibasiques	$(MO)^2,CO^2$
— sesquibasiques	$(MO)^3,2CO^2$

La détermination de la neutralité de toutes les classes de sels ne présenterait pas de difficulté si tous les acides, en se combinant aux bases énergiques, pouvaient former des sels neutres aux réactifs colorés.

Mais il existe un certain nombre d'acides faibles qui s'unissent aux bases énergiques en plusieurs proportions, et ne peuvent dans aucun cas

former de sels neutres aux réactifs colorés ; tels sont les acides silicique, borique, carbonique, etc.

C'est ainsi que l'acide carbonique peut se combiner à la potasse dans les proportions suivantes : KO,CO^2 — $(KO)^2,3CO^2$ — $KO,2CO^2$.

Ces trois sels exerçant une action alcaline sur la teinture de tournesol, on peut se demander quel est celui que l'on doit considérer comme sel neutre.

Quelques chimistes regardent $KO,(CO^2)^2$ comme le carbonate neutre, parce que dans ce sel les propriétés alcalines de la potasse se trouvent mieux saturées que dans les autres.

Toutefois on représente généralement les carbonates neutres par MO,CO^2, parce que cette classe de carbonates est plus stable que celle qui contient deux équivalents d'acide pour un équivalent de base.

On peut dire d'une manière générale que dans les cas où les réactifs colorés ne peuvent plus servir à fixer la neutralité d'une classe de sels, la formule adoptée pour le sel neutre présente alors une grande incertitude dans sa détermination.

LOIS RELATIVES A LA COMPOSITION DES SELS.

Nous rappellerons ici sommairement les lois qui se rapportent à la composition des sels, et qui ont été exposées déjà à l'article *Équivalents*.

On sait que Wenzel fixa le premier les rapports numériques représentant les quantités d'acides et de bases qui peuvent se remplacer dans les combinaisons salines.

Wollaston donna le premier la démonstration expérimentale de la loi de Dalton, en prouvant que les quantités d'acides et de bases qui s'ajoutent aux sels neutres pour former des sels acides ou basiques, sont en rapport simple avec les proportions qui constituent les sels neutres.

Ces quantités sont toujours des multiples par 1 1/2, 2, 3, 4, 5, de la plus petite quantité d'acide ou de base qui se trouve dans le sel.

Richter prouva qu'il existe un rapport *constant* dans les oxisels d'un même genre, entre le poids de l'acide et le poids de l'oxigène de la base.

M. Berzélius alla plus loin que Richter, en démontrant, par des recherches nombreuses et des travaux analytiques de la plus haute importance, que, pour les sels formés par la combinaison des oxacides avec les bases, le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base est toujours *simple ;* il est de 3 : 1 pour les sulfates, de 5 : 1 pour les azotates, de 2 : 1 pour les carbonates, etc.

Toutefois les travaux de MM. Graham et Liebig sur les acides polybasiques ont démontré que ces rapports ne sont pas toujours aussi simples que dans les exemples précédents. En effet, dans les citrates neutres le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base est de 11 : 3 ; dans les phosphates il est de 5 : 3.

l'hydrogène de l'eau décomposée a réduit l'oxide métallique, si l'oxide a été réduit directement par l'électricité, ou bien enfin si l'hydrogène et l'électricité ont agi simultanément. Il est probable que ces trois cas peuvent se présenter suivant la nature des sels et l'intensité des courants électriques.

En soumettant à l'influence de l'électricité une dissolution saline simple ou contenant plusieurs sels, on constate que les composés qui se fixent autour des lames polaires (électrodes) peuvent être de composition très variable et se combiner entre eux de diverses manières, pour produire des composés secondaires dont il est quelquefois impossible de pouvoir fixer *a priori* la composition.

On obtient des produits constants en combinant les effets et en disposant les appareils de manière à faire naître ou à éviter les réactions chimiques.

L'électricité à faible tension a été appliquée dans ces dernières années par M. Becquerel à la préparation d'un grand nombre de corps cristallisés.

M. Becquerel a pu produire au moyen de l'électricité des cristallisations de métaux, d'oxides, de sulfures, de sels insolubles que l'on n'eût pas obtenus par les procédés ordinaires de cristallisation.

Pour donner une idée de l'importance des travaux de M. Becquerel, nous croyons devoir réunir ici quelques uns des faits qu'il a découverts.

DES MÉTAUX CRISTALLISÉS.

Si on verse avec précaution, sur une solution de sulfate ou d'azotate de cuivre concentrée, de l'eau pure ou contenant une petite quantité de chlorure de sodium, et qu'on plonge un fil de cuivre dans les deux liquides, en évitant de les mêler, on reconnaît que le bout du fil qui se trouve dans la dissolution de cuivre se couvre peu à peu de cuivre, et que l'autre bout s'oxide. Cette décomposition est due à l'action d'un appareil électro-chimique, composé des deux liquides et du métal, qui fonctionne en vertu de l'action réciproque des deux liquides, et de l'eau salée sur le métal ; le bout du fil en contact avec la dissolution de cuivre est le pôle négatif.

Pour obtenir une action longtemps prolongée, qui produise de gros cristaux, on prend un tube en U (pl. 17, fig. 1), rempli dans sa partie inférieure d'argile humectée. Dans l'une des branches on verse une solution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une solution étendue de chlorure de sodium ; puis l'on plonge dans chaque liquide le bout d'une lame de cuivre. Les mêmes effets se reproduisent, et durent plus longtemps, parce que l'argile s'oppose au mélange des liquides.

On finit par obtenir des cristaux octaédriques de cuivre de plusieurs

millimètres de côté. Presque tous les métaux peuvent être obtenus cristallisés par ce procédé, que la nature a dû sans doute employer quelquefois pour amener à l'état métallique le cuivre, l'argent, etc.

Du silicium.

Le premier appareil employé pour obtenir, non seulement le silicium, mais encore le glucinium, le zirconium, l'yttrium, consiste en un tube de verre courbé en U, de 5 millimètres de diamètre, d'un décimètre de longueur, au fond duquel on introduit de l'argile, humectée par une dissolution faible de sel marin; on place sur l'argile un petit tampon de coton pour éviter le mélange de l'argile et du liquide.

On verse dans une des branches la dissolution de sel marin, et dans l'autre branche, la dissolution de silice à décomposer, où plonge une lame de platine. Une lame de zinc est placée dans la branche contenant l'eau salée; on établit la communication entre les deux lames au moyen d'un fil de platine, en ayant soin que le fil de platine ne touche pas la solution d'eau salée, ce qui déterminerait une perte de courant.

Le second appareil (pl. 17, fig. 2) consiste en deux tubes de 3 ou 4 millimètres de diamètre, et d'un décimètre de hauteur; l'un des bouts est rempli d'argile humectée d'une solution d'eau salée d'environ 1 centimètre d'épaisseur.

On coiffe l'extrémité des tubes avec un linge que l'on fait adhérer à l'extérieur du verre, au moyen d'un fil assez fort. Ces tubes passent dans deux ouvertures pratiquées au bouchon, qui ferme un bocal rempli d'eau salée.

On verse dans un de ces tubes une dissolution saturée de silice en gelée, dans l'acide chlorhydrique du commerce qui contient toujours une petite quantité de fer. On verse dans l'autre tube une solution saturée de sel marin; puis comme dans l'appareil précédent, on plonge dans cette dissolution une lame de zinc, et dans l'autre dissolution une lame de platine que l'on fait communiquer avec la première. Il se produit aussitôt, par suite de la réaction de l'eau salée sur le zinc, un courant électrique, dont la direction est telle que la lame de platine est l'électrode négative.

L'action chimique de ce courant décompose l'acide chlorhydrique; l'hydrogène, se trouvant à l'état naissant, aide à la réduction de la silice; le chlore de l'acide hydrochlorique, en se transportant sur le zinc, augmente l'énergie de l'action chimique, et par suite celle de l'action décomposante du courant.

La lame de platine se recouvre peu à peu de lamelles cristallines et brillantes; les premières lames ne sont qu'un alliage de silicium et de fer, provenant de l'acide impur. La petite quantité de fer qui se trouve dans cet acide est nécessaire pour commencer l'action. Ces lamelles cristalli-

l'hydrogène de l'eau décomposée a réduit l'oxide métallique, si l'oxide a été réduit directement par l'électricité, ou bien enfin si l'hydrogène et l'électricité ont agi simultanément. Il est probable que ces trois cas peuvent se présenter suivant la nature des sels et l'intensité des courants électriques.

En soumettant à l'influence de l'électricité une dissolution saline simple ou contenant plusieurs sels, on constate que les composés qui se fixent autour des lames polaires (électrodes) peuvent être de composition très variable et se combiner entre eux de diverses manières, pour produire des composés secondaires dont il est quelquefois impossible de pouvoir fixer *a priori* la composition.

On obtient des produits constants en combinant les effets et en disposant les appareils de manière à faire naître ou à éviter les réactions chimiques.

L'électricité à faible tension a été appliquée dans ces dernières années par M. Becquerel à la préparation d'un grand nombre de corps cristallisés.

M. Becquerel a pu produire au moyen de l'électricité des cristallisations de métaux, d'oxides, de sulfures, de sels insolubles que l'on n'eût pas obtenus par les procédés ordinaires de cristallisation.

Pour donner une idée de l'importance des travaux de M. Becquerel, nous croyons devoir réunir ici quelques uns des faits qu'il a découverts.

DES MÉTAUX CRISTALLISÉS.

Si on verse avec précaution, sur une solution de sulfate ou d'azotate de cuivre concentrée, de l'eau pure ou contenant une petite quantité de chlorure de sodium, et qu'on plonge un fil de cuivre dans les deux liquides, en évitant de les mêler, on reconnaît que le bout du fil qui se trouve dans la dissolution de cuivre se couvre peu à peu de cuivre, et que l'autre bout s'oxide. Cette décomposition est due à l'action d'un appareil électro-chimique, composé des deux liquides et du métal, qui fonctionne en vertu de l'action réciproque des deux liquides, et de l'eau salée sur le métal ; le bout du fil en contact avec la dissolution de cuivre est le pôle négatif.

Pour obtenir une action longtemps prolongée, qui produise de gros cristaux, on prend un tube en U (pl. 17, fig. 1), rempli dans sa partie inférieure d'argile humectée. Dans l'une des branches on verse une solution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une solution étendue de chlorure de sodium ; puis l'on plonge dans chaque liquide le bout d'une lame de cuivre. Les mêmes effets se reproduisent, et durent plus longtemps, parce que l'argile s'oppose au mélange des liquides.

On finit par obtenir des cristaux octaédriques de cuivre de plusieurs

millimètres de côté. Presque tous les métaux peuvent être obtenus cristallisés par ce procédé, que la nature a dû sans doute employer quelquefois pour amener à l'état métallique le cuivre, l'argent, etc.

Du silicium.

Le premier appareil employé pour obtenir, non seulement le silicium, mais encore le glucinium, le zirconium, l'yttrium, consiste en un tube de verre courbé en U, de 5 millimètres de diamètre, d'un décimètre de longueur, au fond duquel on introduit de l'argile, humectée par une dissolution faible de sel marin; on place sur l'argile un petit tampon de coton pour éviter le mélange de l'argile et du liquide.

On verse dans une des branches la dissolution de sel marin, et dans l'autre branche, la dissolution de silice à décomposer, où plonge une lame de platine. Une lame de zinc est placée dans la branche contenant l'eau salée; on établit la communication entre les deux lames au moyen d'un fil de platine, en ayant soin que le fil de platine ne touche pas la solution d'eau salée, ce qui déterminerait une perte de courant.

Le second appareil (pl. 17, fig. 2) consiste en deux tubes de 3 ou 4 millimètres de diamètre, et d'un décimètre de hauteur; l'un des bouts est rempli d'argile humectée d'une solution d'eau salée d'environ 1 centimètre d'épaisseur.

On coiffe l'extrémité des tubes avec un linge que l'on fait adhérer à l'extérieur du verre, au moyen d'un fil assez fort. Ces tubes passent dans deux ouvertures pratiquées au bouchon, qui ferme un bocal rempli d'eau salée.

On verse dans un de ces tubes une dissolution saturée de silice en gelée, dans l'acide chlorhydrique du commerce qui contient toujours une petite quantité de fer. On verse dans l'autre tube une solution saturée de sel marin; puis comme dans l'appareil précédent, on plonge dans cette dissolution une lame de zinc, et dans l'autre dissolution une lame de platine que l'on fait communiquer avec la première. Il se produit aussitôt, par suite de la réaction de l'eau salée sur le zinc, un courant électrique, dont la direction est telle que la lame de platine est l'électrode négative.

L'action chimique de ce courant décompose l'acide chlorhydrique; l'hydrogène, se trouvant à l'état naissant, aide à la réduction de la silice; le chlore de l'acide hydrochlorique, en se transportant sur le zinc, augmente l'énergie de l'action chimique, et par suite celle de l'action décomposante du courant.

La lame de platine se recouvre peu à peu de lamelles cristallines et brillantes; les premières lames ne sont qu'un alliage de silicium et de fer, provenant de l'acide impur. La petite quantité de fer qui se trouve dans cet acide est nécessaire pour commencer l'action. Ces lamelles cristalli-

sées conservent leur éclat tant qu'elles restent sous l'influence du courant, mais, dès que le courant cesse d'agir, ou qu'elles se trouvent exposées à l'air, elles s'oxident rapidement et se transforment en silice.

On conserve les cristaux qui ont la propriété remarquable de rester brillants dans l'acide chlorhydrique concentré tant que le circuit est fermé, en les retirant rapidement de l'eau; après les avoir lavés, on les place sur une feuille de papier joseph pour les sécher, puis on les introduit dans une cloche, où l'on fait rapidement le vide, et que l'on ferme ensuite hermétiquement.

M. Golding Bird s'est servi après M. Becquerel, d'un couple à courant constant. La solution de silice, dans laquelle se trouve la lame négative, est introduite dans un tube de verre, fermé en bas par un diaphragme de plâtre, et plongeant dans une faible solution d'eau salée, contenue dans un grand vase où se trouve une lame de zinc.

La communication est établie entre les deux lames métalliques et l'appareil voltaïque simple, au moyen de fils métalliques.

Nous transcrivons littéralement la description que ce savant a donnée lui-même de son procédé.

« A la solution de silice employée par M. Becquerel, je substituais une » solution de fluorure de silicium dans l'alcool.

» Ayant rempli le plus petit tube de l'appareil décomposant avec cette » solution, et établissant la communication avec la batterie, il se dégagea » des bulles abondantes d'hydrogène sur la surface négative du platine, ce » qui continua pendant huit ou dix heures. Le platine parut alors terni, » et, au bout de vingt-quatre heures, un dépôt abondant de silicium s'é- » tait fixé sur le platine, à la surface duquel il adhérait fortement.

» Autour du silicium réduit et suspendu dans le liquide, était un nuage » dense de silice gélatineuse. En enlevant promptement la lame de pla- » tine, la plongeant dans l'eau, et la pressant entre deux feuilles de papier » joseph, je la desséchais, afin d'enlever la partie adhérente. Le silicium » était presque noir et granulaire; vu sous une lentille, il présentait une » tendance à la forme cristalline; il n'était pas déposé sur le platine d'une » manière confuse et irrégulière, mais en stries longitudinales, qui pa- » raissaient suivre la direction de certaines lignes produites à la surface » de la lame de platine, par le décapage qui avait été fait avec du sable » fin et un morceau de liége.

» Le silicium ainsi obtenu devient d'un blanc de neige lorsqu'il est brûlé » à la flamme d'une lampe à alcool, et se détache du platine en étincelles » légères, en se changeant en acide silicique. Il n'est pas très facile de » l'oxider en entier; l'acide silicique qui se produit garantissant le si- » licium de l'influence oxidante de l'air, même à une température » rouge. Une portion du silicium détachée du platine ne paraît pas so- » luble dans l'acide chlorhydrique; mais lorsque le platine lui-même,

» avec le silicium qui y adhère fortement, est plongé dans l'acide, il en » résulte une action lente; des bulles d'hydrogène se dégagent de la sur- » face du platine, le silicium disparaît très lentement; la solution étant » probablement produite par la formation d'un simple circuit voltaïque, » dont le silicium et le platine forment les deux métaux, et l'acide le » fluide excitant. »

Le zirconium et l'aluminium peuvent être isolés par la méthode qui a été appliquée à l'extraction du silicium.

Du magnésium.

On peut obtenir le magnésium en suivant la méthode indiquée pour le silicium, ou celle de M. Golding Bird, qui n'est, comme on l'a vu, qu'une modification du procédé de M. Becquerel, avec addition d'un couple.

Nous donnons ici quelques détails nécessaires pour faire comprendre la préparation du magnésium et le mode d'expérimentation électro-chimique.

Lorsqu'on verse dans la branche négative de l'appareil électro-chimique simple, une dissolution de chlorure de magnésium saturée, et dans la branche positive une solution de chlorure de sodium, et qu'on met ensuite ces deux branches en relation avec une pile voltaïque à auges de 30 à 60 éléments, au moyen de lames de platine, on n'obtient aucune réduction du magnésium, mais on trouve dans la branche négative de la magnésie et de la soude.

Si l'on ajoute à la solution de chlorure de magnésium un dixième environ de son poids de protochlorure de fer, il s'opère une réduction de fer à l'état métallique, qui ne se combine pas au magnésium; il n'existe donc aucune affinité entre ces deux métaux, comme entre le fer, le silicium, le zirconium, le glucinium.

Mais lorsqu'on opère avec du chlorure de magnésium préparé dans une bassine d'argent, le sel de magnésie renferme une petite quantité de chlorure d'argent. Ce sel soumis à l'action voltaïque est décomposé; il se forme sur la lame négative un dépôt gris, puis des tubercules de même couleur, enfin des cristaux octaédriques d'un blanc argentin qui possèdent toutes les propriétés du magnésium.

Le dépôt gris paraît être un alliage d'argent et de magnésium, tandis que les tubercules, qui, sous le brunissoir, acquièrent un brillant métallique, sont du magnésium pur.

On voit donc que la présence de l'argent a déterminé la réduction du magnésium, et que cette réduction a continué lorsque tout l'argent a été réduit. Cette expérience ne réussit pas constamment, et dépend de causes qui n'ont pas encore été bien appréciées

Les expériences de M. Becquerel ont été faites avec des piles à auges de 30 ou de 60 éléments, chargées avec une solution faible de sel marin, et

dont chaque élément présentait une surface de 16 centimètres carrés. Pour diminuer l'intensité du courant, M. Becquerel s'est servi d'un entonnoir de verre dont le bec, d'un décimètre de long, était garni d'argile légèrement humectée. L'entonnoir renfermait la dissolution de chlorure de magnésium, et son extrémité plongeait dans une solution de sel marin.

En opérant comme l'a fait M. Golding Bird, on n'a besoin que d'un seul couple.

Préparation des sulfures simples et des sulfures doubles.

Le tube en U, précédemment décrit, sert à préparer des sulfures cristallisés; mais au lieu d'employer un seul tube, on en réunit plusieurs, pour en former une pile; on fait communiquer le bout cuivre de la solution saline d'un tube, avec le bout cuivre de la solution d'azotate de cuivre de l'autre. Cette disposition est précisément celle d'une pile.

Dans une des branches d'un tube, on met une solution de monosulfure de potassium; dans l'autre, une solution d'azotate de cuivre; puis on dispose les appareils comme il vient d'être dit, en plongeant dans la première solution une lame d'argent, et dans l'autre une lame de cuivre, en augmentant suffisamment le nombre des tubes, et humectant l'argile avec la solution d'azotate de cuivre pour faciliter le passage du courant.

Le courant acquiert bientôt une telle intensité, que l'on est obligé souvent de diminuer le nombre des couples pour préserver les corps formés de toute décomposition.

En employant un appareil composé d'une douzaine de tubes, on voit au bout de cinq à six heures des cristaux de cuivre sur les lames de cuivre, et sur la lame d'argent des cristaux octaèdriques de sulfure d'argent.

Quand l'appareil a fonctionné pendant quinze jours sans interruption, les lames d'argent se trouvent entièrement transformées en sulfure d'argent sans changer de forme; toutefois leur volume est augmenté, et les cristaux de sulfure sont semblables à ceux que présentent quelquefois les pièces d'argent qui ont séjourné dans des fosses d'aisance.

Exposé d'une méthode générale pour obtenir cristallisés divers corps insolubles, tels que le soufre, les sulfates et les carbonates de barite, de plomb, etc.

L'appareil que l'on emploie pour former simultanément des sels métalliques, terreux, insolubles, est d'une construction simple (pl. 17, fig. 3).

Il se compose de deux bocaux réunis par un tube recourbé, rempli d'argile humide. Dans l'un, on verse une solution de sulfate de cuivre, dans l'autre de l'alcool, et l'on humecte l'argile avec une solution saturée d'azotate de potasse; une lame de plomb plonge dans l'alcool, une lame de cuivre dans la solution de cuivre : les deux lames sont mises en communication.

Le sulfate de cuivre ne tarde pas à être décomposé par suite des effets électriques résultant de la réaction des deux liquides l'un sur l'autre, et de l'alcool sur le plomb. Le cuivre est réduit sur la lame de même métal ; l'oxigène et l'acide sulfurique se transportent du côté où se trouve la lame de plomb ; dans ce cas, il ne se forme pas de sulfate de plomb, mais une grande quantité de cristaux octaèdriques d'azotite de plomb, et quelquefois, suivant l'intensité du courant, des cristaux d'azotate de plomb.

Ces résultats prouvent que l'acide sulfurique en traversant l'argile décompose l'azotate de potasse, se combine avec la potasse, tandis que l'acide azotique devenu libre se transporte sur le plomb.

L'expérience suivante montre le parti que l'on peut tirer de ce mode d'expérimentation pour former divers composés.

Si l'on substitue à l'alcool une dissolution alcoolique de sulfocarbonate de potasse, sans rien changer à l'appareil, le sulfocarbonate de potasse, dont la solution se décompose peu à peu à l'air, se trouve dans des circonstances favorables pour que de faibles actions électro-chimiques apportent des changements dans l'état de combinaison de ses molécules.

Par suite des effets électriques résultant des diverses réactions chimiques, le plomb devient le pôle positif, et le cuivre le pôle négatif. Le cuivre se dépose sur la lame de même métal ; l'oxigène et l'acide sulfurique sont transportés vers le plomb ; l'acide sulfurique décompose l'azotate de potasse qui se trouve dans l'argile, de sorte que l'oxigène et l'acide azotique passent seuls dans la solution de sulfocarbonate, qui est décomposée, et dont les éléments sont oxidés en partie et en partie séparés.

Il se forme d'abord du carbonate de potasse, qui cristallise sur les parois du vase, du sulfate de potasse, du sulfate et du carbonate de plomb, du sulfocarbonate de potasse et de plomb en cristaux aciculaires, enfin du soufre provenant de la décomposition du sulfure, qui cristallise sur la lame de plomb en octaèdres semblables aux cristaux de soufre naturel. Dans l'espace d'un mois, ces cristaux acquièrent quelquefois plus d'un millimètre de côté.

Les produits varient avec le degré de concentration de la dissolution, et probablement avec l'intensité du courant. Avec une solution alcoolique de sulfocarbonate étendue d'eau, on obtient peu de soufre et une grande quantité de sulfocarbonate de plomb et de potasse.

Ces différences dans les résultats dépendent des rapports existant entre les affinités des divers corps, de leurs proportions et des intensités du courant ; ces rapports varient, du reste, suivant la conductibilité des liquides et l'énergie de l'action chimique qui produit le courant.

Dans les expériences précédentes, l'acide sulfurique ne détruit la combinaison de la potasse avec l'acide azotique qu'en raison du peu d'énergie de l'action électro-chimique. En effet, lorsque l'action est très considé-

Lorsqu'un sel se combine à un autre sel pour constituer un sel double, la combinaison se fait dans un rapport très simple qui est exprimé en général par des équivalents égaux des deux sels. Exemples :

$Al^2O^3,(SO^3)^3,(KO,SO^3)$ = alun ;

$Au^2Cl^3 + ClK$ = chlorure double d'or et de potassium.

Lorsqu'un sel contient de l'eau de cristallisation, on observe ordinairement un rapport simple entre l'oxigène de l'eau et l'oxigène de l'acide.

On ne peut citer qu'un très petit nombre de cas dans lesquels l'eau de cristallisation entrerait dans les sels par fraction d'équivalent.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES SELS.

Les sels sont presque tous solides. Leur couleur est variable, et dépend en général de la nature de la base qu'ils contiennent. Les alcalis, les oxides terreux et quelques oxides métalliques forment des sels incolores lorsque les acides avec lesquels ils sont unis sont eux-mêmes incolores. La plupart des oxides métalliques, comme ceux de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, de chrome, d'or, de platine, etc., donnent des sels colorés. Lorsque l'acide qui entre dans la composition d'un sel est coloré, comme l'acide chromique et l'acide permanganique, le sel présente une couleur qui rappelle en général celle de l'acide.

La saveur des sels est souvent caractéristique, et dépend presque toujours de la base. Ainsi tous les sels de magnésie sont amers, ceux d'alumine sucrés et astringents, ceux de plomb sucrés et styptiques. Il peut arriver cependant que la saveur des sels tienne à la nature de l'acide : les sulfites, les sulfures, les cyanures présentent une saveur et en général des propriétés organoleptiques qui dépendent surtout de la nature de l'acide qui les a formés. Certains acides peuvent modifier ou même changer complétement la saveur d'une base; ainsi, le citrate de magnésie n'a pas la saveur ordinaire des sels de magnésie.

ACTION DE LA CHALEUR.

La chaleur produit sur les sels des effets qui varient avec la nature de l'acide et celle de la base. Lorsqu'un sel contient beaucoup d'eau de cristallisation, il entre facilement en fusion, et présente le phénomène de la *fusion aqueuse*. En continuant à chauffer, l'eau de cristallisation se volatilise, et le sel peut entrer une seconde fois en fusion : il éprouve alors la *fusion ignée*.

Certains sels soumis à l'action de la chaleur font entendre un bruit particulier qui a reçu le nom de *décrépitation* : lorsqu'on jette le sel marin sur des charbons ardents, il est lancé de tous côtés en produisant une série de petites détonations.

On a attribué pendant longtemps la décrépitation à l'expansion subite de

l'eau contenue entre les cristaux; mais il est démontré aujourd'hui que la volatilisation de l'eau n'est pas la seule cause de la décrépitation, puisque certains sels décrépitent encore par la chaleur lorsqu'on les a desséchés pendant longtemps dans le vide, et qu'on a volatilisé ainsi la petite quantité d'eau interposée entre leurs molécules. La décrépitation doit être attribuée alors à une répartition inégale de la chaleur entre les molécules du sel, qui détermine la rupture des cristaux.

La chaleur peut rendre phosphorescents plusieurs sels, tels que le fluorure de calcium, quelques sulfures, etc.

Quelques sels et certains oxides jettent une vive lumière lorsqu'on élève peu à peu leur température; ils manifestent ensuite des propriétés nouvelles, et sont en général plus difficilement attaqués par les agents de dissolution. M. Regnault attribue ce phénomène d'incandescence à un changement subit qui survient dans la chaleur spécifique des corps.

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES SELS.

Tous les sels sont décomposés par la pile lorsqu'ils sont humectés ou dissous. L'acide se rend au pôle positif, et la base au pôle négatif.

Il arrive souvent que la base du sel se trouve décomposée, et que le métal réduit se rend au pôle négatif, tandis que l'acide et l'oxigène de la base se portent au pôle positif.

M. Faraday, dans ses belles recherches sur les décompositions électrochimiques, a été conduit à établir une loi fondamentale dont voici l'énoncé : *Lorsqu'un même courant traverse successivement plusieurs corps différents pouvant se décomposer sous son influence, les poids des éléments qu'il sépare dans chacun d'eux, sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.*

Si, par exemple, les pôles d'une pile viennent plonger dans deux appareils contenant l'un du chlorure de plomb fondu, l'autre du chlorure d'argent également fondu et mis en communication par un corps conducteur, le chlore sera transporté dans chaque appareil du côté du pôle positif, le plomb et l'argent du côté du pôle négatif, et le rapport entre le poids du plomb et le poids de l'argent sera précisément celui qui existe entre l'équivalent du plomb et celui de l'argent.

Pour établir la loi précédente, M. Faraday avait opéré principalement sur des sels neutres. M. Edmond Becquerel a démontré que, dans la décomposition des sels par un courant électrique, c'est toujours un équivalent d'acide qui se transporte au pôle positif, et la quantité correspondante de base qui se rend au pôle négatif, quelle que soit la composition du sel.

Lorsqu'une dissolution saline est décomposée par l'électricité, et que le métal se précipite, on ignore encore, dans l'état actuel de la science, si

l'hydrogène de l'eau décomposée a réduit l'oxide métallique, si l'oxide a été réduit directement par l'électricité, ou bien enfin si l'hydrogène et l'électricité ont agi simultanément. Il est probable que ces trois cas peuvent se présenter suivant la nature des sels et l'intensité des courants électriques.

En soumettant à l'influence de l'électricité une dissolution saline simple ou contenant plusieurs sels, on constate que les composés qui se fixent autour des lames polaires (électrodes) peuvent être de composition très variable et se combiner entre eux de diverses manières, pour produire des composés secondaires dont il est quelquefois impossible de pouvoir fixer *a priori* la composition.

On obtient des produits constants en combinant les effets et en disposant les appareils de manière à faire naître ou à éviter les réactions chimiques.

L'électricité à faible tension a été appliquée dans ces dernières années par M. Becquerel à la préparation d'un grand nombre de corps cristallisés.

M. Becquerel a pu produire au moyen de l'électricité des cristallisations de métaux, d'oxides, de sulfures, de sels insolubles que l'on n'eût pas obtenus par les procédés ordinaires de cristallisation.

Pour donner une idée de l'importance des travaux de M. Becquerel, nous croyons devoir réunir ici quelques uns des faits qu'il a découverts.

DES MÉTAUX CRISTALLISÉS.

Si on verse avec précaution, sur une solution de sulfate ou d'azotate de cuivre concentrée, de l'eau pure ou contenant une petite quantité de chlorure de sodium, et qu'on plonge un fil de cuivre dans les deux liquides, en évitant de les mêler, on reconnaît que le bout du fil qui se trouve dans la dissolution de cuivre se couvre peu à peu de cuivre, et que l'autre bout s'oxide. Cette décomposition est due à l'action d'un appareil électro-chimique, composé des deux liquides et du métal, qui fonctionne en vertu de l'action réciproque des deux liquides, et de l'eau salée sur le métal ; le bout du fil en contact avec la dissolution de cuivre est le pôle négatif.

Pour obtenir une action longtemps prolongée, qui produise de gros cristaux, on prend un tube en U (pl. 17, fig. 1), rempli dans sa partie inférieure d'argile humectée. Dans l'une des branches on verse une solution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une solution étendue de chlorure de sodium ; puis l'on plonge dans chaque liquide le bout d'une lame de cuivre. Les mêmes effets se reproduisent, et durent plus longtemps, parce que l'argile s'oppose au mélange des liquides.

On finit par obtenir des cristaux octaédriques de cuivre de plusieurs

millimètres de côté. Presque tous les métaux peuvent être obtenus cristallisés par ce procédé, que la nature a dû sans doute employer quelquefois pour amener à l'état métallique le cuivre, l'argent, etc.

Du silicium.

Le premier appareil employé pour obtenir, non seulement le silicium, mais encore le glucinium, le zirconium, l'yttrium, consiste en un tube de verre courbé en U, de 5 millimètres de diamètre, d'un décimètre de longueur, au fond duquel on introduit de l'argile, humectée par une dissolution faible de sel marin; on place sur l'argile un petit tampon de coton pour éviter le mélange de l'argile et du liquide.

On verse dans une des branches la dissolution de sel marin, et dans l'autre branche, la dissolution de silice à décomposer, où plonge une lame de platine. Une lame de zinc est placée dans la branche contenant l'eau salée; on établit la communication entre les deux lames au moyen d'un fil de platine, en ayant soin que le fil de platine ne touche pas la solution d'eau salée, ce qui déterminerait une perte de courant.

Le second appareil (pl. 17, fig. 2) consiste en deux tubes de 3 ou 4 millimètres de diamètre, et d'un décimètre de hauteur; l'un des bouts est rempli d'argile humectée d'une solution d'eau salée d'environ 1 centimètre d'épaisseur.

On coiffe l'extrémité des tubes avec un linge que l'on fait adhérer à l'extérieur du verre, au moyen d'un fil assez fort. Ces tubes passent dans deux ouvertures pratiquées au bouchon, qui ferme un bocal rempli d'eau salée.

On verse dans un de ces tubes une dissolution saturée de silice en gelée, dans l'acide chlorhydrique du commerce qui contient toujours une petite quantité de fer. On verse dans l'autre tube une solution saturée de sel marin; puis comme dans l'appareil précédent, on plonge dans cette dissolution une lame de zinc, et dans l'autre dissolution une lame de platine que l'on fait communiquer avec la première. Il se produit aussitôt, par suite de la réaction de l'eau salée sur le zinc, un courant électrique, dont la direction est telle que la lame de platine est l'électrode négative.

L'action chimique de ce courant décompose l'acide chlorhydrique; l'hydrogène, se trouvant à l'état naissant, aide à la réduction de la silice; le chlore de l'acide hydrochlorique, en se transportant sur le zinc, augmente l'énergie de l'action chimique, et par suite celle de l'action décomposante du courant.

La lame de platine se recouvre peu à peu de lamelles cristallines et brillantes; les premières lames ne sont qu'un alliage de silicium et de fer, provenant de l'acide impur. La petite quantité de fer qui se trouve dans cet acide est nécessaire pour commencer l'action. Ces lamelles cristalli-

sées conservent leur éclat tant qu'elles restent sous l'influence du courant, mais, dès que le courant cesse d'agir, ou qu'elles se trouvent exposées à l'air, elles s'oxident rapidement et se transforment en silice.

On conserve les cristaux qui ont la propriété remarquable de rester brillants dans l'acide chlorhydrique concentré tant que le circuit est fermé, en les retirant rapidement de l'eau; après les avoir lavés, on les place sur une feuille de papier joseph pour les sécher, puis on les introduit dans une cloche, où l'on fait rapidement le vide, et que l'on ferme ensuite hermétiquement.

M. Golding Bird s'est servi après M. Becquerel, d'un couple à courant constant. La solution de silice, dans laquelle se trouve la lame négative, est introduite dans un tube de verre, fermé en bas par un diaphragme de plâtre, et plongeant dans une faible solution d'eau salée, contenue dans un grand vase où se trouve une lame de zinc.

La communication est établie entre les deux lames métalliques et l'appareil voltaïque simple, au moyen de fils métalliques.

Nous transcrivons littéralement la description que ce savant a donnée lui-même de son procédé.

« A la solution de silice employée par M. Becquerel, je substituais une » solution de fluorure de silicium dans l'alcool.

» Ayant rempli le plus petit tube de l'appareil décomposant avec cette » solution, et établissant la communication avec la batterie, il se dégagea » des bulles abondantes d'hydrogène sur la surface négative du platine, ce » qui continua pendant huit ou dix heures. Le platine parut alors terni, » et, au bout de vingt-quatre heures, un dépôt abondant de silicium s'é- » tait fixé sur le platine, à la surface duquel il adhérait fortement.

» Autour du silicium réduit et suspendu dans le liquide, était un nuage » dense de silice gélatineuse. En enlevant promptement la lame de pla- » tine, la plongeant dans l'eau, et la pressant entre deux feuilles de papier » joseph, je la desséchais, afin d'enlever la partie adhérente. Le silicium » était presque noir et granulaire; vu sous une lentille, il présentait une » tendance à la forme cristalline; il n'était pas déposé sur le platine d'une » manière confuse et irrégulière, mais en stries longitudinales, qui pa- » raissaient suivre la direction de certaines lignes produites à la surface » de la lame de platine, par le décapage qui avait été fait avec du sable » fin et un morceau de liége.

» Le silicium ainsi obtenu devient d'un blanc de neige lorsqu'il est brûlé » à la flamme d'une lampe à alcool, et se détache du platine en étincelles » légères, en se changeant en acide silicique. Il n'est pas très facile de » l'oxider en entier; l'acide silicique qui se produit garantissant le si- » licium de l'influence oxidante de l'air, même à une température » rouge. Une portion du silicium détachée du platine ne paraît pas so- » luble dans l'acide chlorhydrique; mais lorsque le platine lui-même,

» avec le silicium qui y adhère fortement, est plongé dans l'acide, il en » résulte une action lente; des bulles d'hydrogène se dégagent de la sur- » face du platine, le silicium disparaît très lentement; la solution étant » probablement produite par la formation d'un simple circuit voltaïque, » dont le silicium et le platine forment les deux métaux, et l'acide le » fluide excitant. »

Le zirconium et l'aluminium peuvent être isolés par la méthode qui a été appliquée à l'extraction du silicium.

Du magnésium.

On peut obtenir le magnésium en suivant la méthode indiquée pour le silicium, ou celle de M. Golding Bird, qui n'est, comme on l'a vu, qu'une modification du procédé de M. Becquerel, avec addition d'un couple.

Nous donnons ici quelques détails nécessaires pour faire comprendre la préparation du magnésium et le mode d'expérimentation électro-chimique.

Lorsqu'on verse dans la branche négative de l'appareil électro-chimique simple, une dissolution de chlorure de magnésium saturée, et dans la branche positive une solution de chlorure de sodium, et qu'on met ensuite ces deux branches en relation avec une pile voltaïque à auges de 30 à 60 éléments, au moyen de lames de platine, on n'obtient aucune réduction du magnésium, mais on trouve dans la branche négative de la magnésie et de la soude.

Si l'on ajoute à la solution de chlorure de magnésium un dixième environ de son poids de protochlorure de fer, il s'opère une réduction de fer à l'état métallique, qui ne se combine pas au magnésium; il n'existe donc aucune affinité entre ces deux métaux, comme entre le fer, le silicium, le zirconium, le glucinium.

Mais lorsqu'on opère avec du chlorure de magnésium préparé dans une bassine d'argent, le sel de magnésie renferme une petite quantité de chlorure d'argent. Ce sel soumis à l'action voltaïque est décomposé; il se forme sur la lame négative un dépôt gris, puis des tubercules de même couleur, enfin des cristaux octaédriques d'un blanc argentin qui possèdent toutes les propriétés du magnésium.

Le dépôt gris paraît être un alliage d'argent et de magnésium, tandis que les tubercules, qui, sous le brunissoir, acquièrent un brillant métallique, sont du magnésium pur.

On voit donc que la présence de l'argent a déterminé la réduction du magnésium, et que cette réduction a continué lorsque tout l'argent a été réduit. Cette expérience ne réussit pas constamment, et dépend de causes qui n'ont pas encore été bien appréciées

Les expériences de M. Becquerel ont été faites avec des piles à auges de 30 ou de 60 éléments, chargées avec une solution faible de sel marin, et

dont chaque élément présentait une surface de 16 centimètres carrés. Pour diminuer l'intensité du courant, M. Becquerel s'est servi d'un entonnoir de verre dont le bec, d'un décimètre de long, était garni d'argile légèrement humectée. L'entonnoir renfermait la dissolution de chlorure de magnésium, et son extrémité plongeait dans une solution de sel marin.

En opérant comme l'a fait M. Golding Bird, on n'a besoin que d'un seul couple.

Préparation des sulfures simples et des sulfures doubles.

Le tube en U, précédemment décrit, sert à préparer des sulfures cristallisés; mais au lieu d'employer un seul tube, on en réunit plusieurs, pour en former une pile; on fait communiquer le bout cuivre de la solution saline d'un tube, avec le bout cuivre de la solution d'azotate de cuivre de l'autre. Cette disposition est précisément celle d'une pile.

Dans une des branches d'un tube, on met une solution de monosulfure de potassium; dans l'autre, une solution d'azotate de cuivre; puis on dispose les appareils comme il vient d'être dit, en plongeant dans la première solution une lame d'argent, et dans l'autre une lame de cuivre, en augmentant suffisamment le nombre des tubes, et humectant l'argile avec la solution d'azotate de cuivre pour faciliter le passage du courant.

Le courant acquiert bientôt une telle intensité, que l'on est obligé souvent de diminuer le nombre des couples pour préserver les corps formés de toute décomposition.

En employant un appareil composé d'une douzaine de tubes, on voit au bout de cinq à six heures des cristaux de cuivre sur les lames de cuivre, et sur la lame d'argent des cristaux octaèdriques de sulfure d'argent.

Quand l'appareil a fonctionné pendant quinze jours sans interruption, les lames d'argent se trouvent entièrement transformées en sulfure d'argent sans changer de forme; toutefois leur volume est augmenté, et les cristaux de sulfure sont semblables à ceux que présentent quelquefois les pièces d'argent qui ont séjourné dans des fosses d'aisance.

Exposé d'une méthode générale pour obtenir cristallisés divers corps insolubles, tels que le soufre, les sulfates et les carbonates de barite, de plomb, etc.

L'appareil que l'on emploie pour former simultanément des sels métalliques, terreux, insolubles, est d'une construction simple (pl. 17, fig. 3).

Il se compose de deux bocaux réunis par un tube recourbé, rempli d'argile humide. Dans l'un, on verse une solution de sulfate de cuivre, dans l'autre de l'alcool, et l'on humecte l'argile avec une solution saturée d'azotate de potasse; une lame de plomb plonge dans l'alcool, une lame de cuivre dans la solution de cuivre : les deux lames sont mises en communication.

Le sulfate de cuivre ne tarde pas à être décomposé par suite des effets électriques résultant de la réaction des deux liquides l'un sur l'autre, et de l'alcool sur le plomb. Le cuivre est réduit sur la lame de même métal ; l'oxigène et l'acide sulfurique se transportent du côté où se trouve la lame de plomb ; dans ce cas, il ne se forme pas de sulfate de plomb, mais une grande quantité de cristaux octaèdriques d'azotite de plomb, et quelquefois, suivant l'intensité du courant, des cristaux d'azotate de plomb.

Ces résultats prouvent que l'acide sulfurique en traversant l'argile décompose l'azotate de potasse, se combine avec la potasse, tandis que l'acide azotique devenu libre se transporte sur le plomb.

L'expérience suivante montre le parti que l'on peut tirer de ce mode d'expérimentation pour former divers composés.

Si l'on substitue à l'alcool une dissolution alcoolique de sulfocarbonate de potasse, sans rien changer à l'appareil, le sulfocarbonate de potasse, dont la solution se décompose peu à peu à l'air, se trouve dans des circonstances favorables pour que de faibles actions électro-chimiques apportent des changements dans l'état de combinaison de ses molécules.

Par suite des effets électriques résultant des diverses réactions chimiques, le plomb devient le pôle positif, et le cuivre le pôle négatif. Le cuivre se dépose sur la lame de même métal ; l'oxigène et l'acide sulfurique sont transportés vers le plomb ; l'acide sulfurique décompose l'azotate de potasse qui se trouve dans l'argile, de sorte que l'oxigène et l'acide azotique passent seuls dans la solution de sulfocarbonate, qui est décomposée, et dont les éléments sont oxidés en partie et en partie séparés.

Il se forme d'abord du carbonate de potasse, qui cristallise sur les parois du vase, du sulfate de potasse, du sulfate et du carbonate de plomb, du sulfocarbonate de potasse et de plomb en cristaux aciculaires, enfin du soufre provenant de la décomposition du sulfure, qui cristallise sur la lame de plomb en octaèdres semblables aux cristaux de soufre naturel. Dans l'espace d'un mois, ces cristaux acquièrent quelquefois plus d'un millimètre de côté.

Les produits varient avec le degré de concentration de la dissolution, et probablement avec l'intensité du courant. Avec une solution alcoolique de sulfocarbonate étendue d'eau, on obtient peu de soufre et une grande quantité de sulfocarbonate de plomb et de potasse.

Ces différences dans les résultats dépendent des rapports existant entre les affinités des divers corps, de leurs proportions et des intensités du courant ; ces rapports varient, du reste, suivant la conductibilité des liquides et l'énergie de l'action chimique qui produit le courant.

Dans les expériences précédentes, l'acide sulfurique ne détruit la combinaison de la potasse avec l'acide azotique qu'en raison du peu d'énergie de l'action électro-chimique. En effet, lorsque l'action est très considé-

rable, tous les acides indistinctement sont transportés au pôle positif.

Le courant électrique dont on s'est servi dans l'expérience précédente, provenait de la réaction réciproque des deux liquides se trouvant en relation au moyen de l'argile humide, et de l'action chimique du sulfocarbonate sur le métal qui plonge dans sa dissolution.

Quand la première réaction est assez énergique, la seconde devient inutile; mais si l'une et l'autre sont faibles, et si les courants qui en résultent sont dirigés dans le même sens, leur réunion devient alors indispensable à la production des effets électro-chimiques.

Il arrive souvent que ces deux courants sont si faibles que la réduction de l'oxide de cuivre n'a point lieu; il ne se produit plus aucun effet, et il est inutile de pousser plus loin l'expérience; il faut nécessairement changer l'appareil.

Lorsque la lame qui plonge dans le liquide actif est d'or et de platine, au lieu d'être de plomb ou de cuivre, on n'a plus que les effets électriques résultant de la réaction chimique des deux liquides l'un sur l'autre. Il serait à désirer qu'on opérât toujours sur des solutions qui exerçassent les unes sur les autres des actions chimiques, pouvant donner naissance à des courants suffisamment énergiques.

On pourrait ainsi étudier facilement les phénomènes de décomposition et de recomposition qui s'opèrent indépendamment de la réaction des éléments transportés sur les métaux qui les reçoivent. On supplée au défaut de réaction des liquides, en opérant avec l'appareil suivant, qui évite l'action de ces éléments sur l'électrode.

Cet appareil est composé de trois bocaux A, A′, A″, rangés sur la même ligne, à peu de distance les uns des autres (pl. 17, fig. 4).

Le premier est rempli d'une solution d'azotate ou sulfate de cuivre: le second de la dissolution de la substance sur laquelle on veut opérer; le troisième contient la solution acide ou saline sur laquelle doit agir le métal oxidable qu'on y plonge, et d'où résulte le courant électrique.

A communique avec A′ au moyen d'un tube recourbé *abc* en verre, rempli d'argile humectée d'une solution dont la nature dépend de l'effet que l'on veut produire dans A′. A′ et A″ communiquent au moyen d'une lame de platine ou d'or *a′ b′ c′*.

On plonge dans A une lame de cuivre poli, dans A″ une lame de zinc; on réunit ces deux lames au moyen d'un fil de cuivre; enfin, dans A′ on met un tube de sûreté *tt* pour connaître la pression intérieure quand il se dégage des gaz. D'après cette disposition, qui est la plus avantageuse pour produire des effets électro-chimiques, l'appareil fonctionne au moyen du couple voltaïque Z C.

On conçoit que le bout de la lame de platine ou d'or qui se trouve dans la solution du bocal A′ soit le pôle positif d'un appareil simple, dont l'action est lente et continue. Toutes les opérations électro-chimiques

s'opèrent donc autour de cette lame, puisque c'est sur elle que se rendent l'oxigène et l'acide résultant de la décomposition du sel métallique qui se trouve en A.

Supposons que dans le bocal A on mette une dissolution de sulfate de cuivre; dans le bocal A′, une autre dissolution formée de sulfocarbonate de potasse; dans le tube intermédiaire, de l'argile humectée d'une dissolution saturée d'azotate de potasse, et dans le bocal A″, de l'eau salée dans laquelle plonge une lame de zinc.

Aussitôt que le circuit est fermé, le sulfate de cuivre est décomposé; l'oxigène se rend vers a' ainsi que l'acide sulfurique qui, en passant dans le tube abc, chasse l'acide azotique. Ce dernier acide passe avec l'oxigène dans A′; la réaction de ces deux corps détermine alors les changements indiqués précédemment, en exceptant toutefois ceux qui se rapportent à l'oxide de plomb.

Il convient souvent de placer un quatrième bocal entre A et A′, dans lequel on met une quantité de dissolution saline qui doit être décomposée par l'acide sulfurique, pour que les effets produits dans le bocal A′ ne soient pas interrompus quand tout le sel contenu dans l'argile a été décomposé.

Ainsi pour porter un gaz ou un acide à l'état naissant dans A′, il suffit de placer dans l'argile une dissolution qui, par la réaction de l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate de cuivre, laisse dégager ce gaz ou cet acide.

S'il s'agit au contraire de porter dans A′ de l'hydrogène ou un élément électro-négatif, il faut renverser les moyens de communication, et mettre $a'b'c'$ à la place de abc, et réciproquement.

Enfin, si l'on remplace la lame de platine par une lame de métal oxidable, on introduit dans la dissolution intermédiaire un oxide qui, se se trouvant à l'état naissant, concourt à la formation des nouveaux produits.

Voici les résultats de plusieurs expériences :

1° On verse dans le bocal A′ une dissolution alcoolique de sulfocarbonate de potasse; dans le bocal A une dissolution de sulfate de cuivre; et dans l'argile du tube abc, une solution d'azotate de potasse.

Vingt-quatre heures après, la réaction de l'oxigène et de l'acide azotique sur la dissolution de sulfocarbonate est déjà sensible; on aperçoit sur le bout a' de la lame de platine les produits indiqués ci-dessus, c'est-à-dire, des cristaux de soufre et de carbonate neutre de potasse.

2° Le même appareil sert à constater la présence de l'acide azotique et celle de l'acide chlorhydrique dans une dissolution quelconque, même lorsque ces deux acides s'y trouvent en très petite quantité. On remplace la lame de platine $a'b'c'$ par une lame d'or; on met dans le bocal A une dissolution de cuivre; dans le bocal A′ et le tube abc, une dissolu-

tion du composé qui est supposée renfermer les deux acides en combinaison avec des bases.

Dès que l'appareil fonctionne, l'acide sulfurique chasse de leurs combinaisons les deux acides qui se portent, avec l'oxigène provenant de l'oxide de cuivre, sur le bout a' de la lame d'or.

3° On remplit le bocal A' d'une dissolution de sulfite de potasse, et l'on remplace la lame d'or $a'b'c'$ par une lame de cuivre. L'oxigène et l'acide azotique se rendent à l'extrémité a' qui est toujours le pôle positif; ce dernier acide décompose le sulfite, et s'empare de la base. L'acide sulfureux se porte sur l'oxide de cuivre, qui se forme en même temps et se combine avec lui; le sulfite de cuivre se combine lui-même avec le sulfite de potasse; d'où résulte un composé qui cristallise en beaux octaèdres. L'acide azotique qui continue à arriver, finit par décomposer ce double sulfite; il se dégage alors du gaz acide sulfureux, le sulfure de potassium est transformé en sulfate et en azotate de potasse. Le sulfite de cuivre se précipite en cristaux transparents d'un rouge vif.

Du phosphate de fer.

Pour préparer le phosphate de fer, on remplit inférieurement un tube recourbé en U, d'argile humide; dans une des branches, on verse une dissolution de phosphate de soude, et dans l'autre une solution de sulfate de cuivre; on introduit dans la première une lame de cuivre, et dans l'autre une lame de fer, et l'on fait communiquer les deux lames par la partie supérieure.

Le fer étant attaqué, produit un courant qui rend le cuivre négatif; le sulfate de cuivre est décomposé, et le cuivre se dépose sur la lame de même métal, tandis que l'oxigène et l'acide sulfurique se transportent dans l'autre branche.

L'oxigène oxide le fer; l'acide sulfurique, en se combinant avec la soude, chasse l'acide phosphorique; il en résulte du sulfate de soude qui reste dissous, et du phosphate de fer qui se dépose sur la lame de fer, sous la forme de petits tubercules cristallins blanchâtres, qui deviennent d'un beau bleu en subissant l'action prolongée de la pile, ou en restant exposés à l'air. Ces tubercules possèdent, en outre, les propriétés du phosphate bleu naturel.

Si l'on accélérait l'action en mettant la lame de fer en communication avec le pôle positif d'une pile d'un certain nombre d'éléments, et la lame de cuivre avec l'autre pôle, on obtiendrait le phosphate de fer ordinaire. La condition indispensable de la formation du phosphate bleu est donc une réaction lente.

On conçoit comment a pu se former le phosphate bleu de Saint-Yriex, ainsi que celui des gisements analogues : pour peu que les matières car-

bonacées aient été mises en contact avec le fer ou son protoxide, il a dû en résulter des appareils semblables à celui avec lequel nous avons opéré.

Phosphate d'ammoniaque et de magnésie.

L'électro-chimie produit artificiellement le phosphate ammoniaco-magnésien.

Soit un tube en U : dans la branche destinée à être mise en relation avec le pôle négatif au moyen d'une lame de platine, on verse de l'urine fraîche ; on met du chlorure de magnésium dans l'autre branche, qui se trouve en relation avec le pôle positif au moyen d'une lame de platine ; l'eau est décomposée, et le dégagement d'hydrogène est à peine sensible, parce que le gaz réagit sur l'azote des matières animales, pour former de l'ammoniaque.

Le chlorure de magnésium est également décomposé ; le chlore est mis à nu, et la magnésie passe dans l'urine, où elle donne naissance à du phosphate ammoniaco-magnésien, qui cristallise sur la lame de platine, en prismes droits à base rhomboïdale, comme dans les calculs urinaires.

En substituant du chlorure de sodium à celui de magnésium, il se forme une grande quantité de phosphate ammoniaco-sodique.

On peut former le double phosphate sans employer l'urine.

Soit le tube en U, disposé comme on l'a indiqué précédemment : on verse dans une des branches du chlorure de magnésium, et dans l'autre, une solution de phosphate d'ammoniaque, et l'on opère comme ci-dessus. La magnésie est transportée dans le tube négatif, et y forme un double phosphate de magnésie et d'ammoniaque, qui se précipite peu à peu. Si le phosphate d'ammoniaque est dissous dans l'acide azotique, la cristallisation s'accomplit sans difficulté, et se détermine dès que l'acide est saturé.

Des oxides métalliques cristallisés.

On obtient par les méthodes électro-chimiques différents oxides cristallisés ; nous indiquerons d'abord le procédé que l'on suit pour produire le protoxide de cuivre (pl. 17, fig. 5).

On introduit dans un tube de verre, fermé à l'un des bouts, du deutoxide de cuivre, et on remplit le tube d'une solution d'azotate de cuivre saturée. On y plonge ensuite une lame de cuivre, de manière qu'elle soit en contact avec le deutoxide, et l'on ferme le tube hermétiquement. Au bout de quelques jours, on commence à apercevoir sur la lame de cuivre de petits cristaux octaédriques, brillants, d'un rouge foncé, de protoxide de cuivre. Ces cristaux s'accroissent graduellement.

Les effets produits varient avec la quantité de deutoxide de cuivre renfermée dans le tube. Si l'oxide est en grand excès, il y a d'abord production et cristallisation de protoxide ; la dissolution se décolore peu à

peu; on voit bientôt apparaître sur les parois intérieures du tube des cristaux d'azotate d'ammoniaque.

A ce moment, la liqueur ne renferme plus qu'une solution saturée de ce sel, et seulement quelques traces de cuivre. Il s'écoule quelquefois un assez grand laps de temps avant que la solution d'azotate d'ammoniaque cristallise. Cette réaction se passe sans le contact de l'air, puisque le tube est fermé hermétiquement; l'ammoniaque a dû être formée aux dépens de l'hydrogène de l'eau et de l'azote de l'acide azotique.

Quand la quantité du deutoxide est très faible, les cristaux de protoxide se forment également sur la lame de cuivre; mais ils perdent graduellement leur éclat, et finissent par éprouver une altération qui s'arrête à un certain point; la dissolution reste toujours colorée. L'expérience est alors terminée, et le temps n'apporte plus aucun changement dans la dissolution.

Tous ces effets sont faciles à expliquer. Le tube de verre renferme du deutoxide de cuivre, une dissolution saturée d'azotate de cuivre, et une lame de cuivre en contact avec ces deux corps. Le deutoxide s'emparant d'une portion de l'acide de l'azotate, la partie de la lame qui touche le deutoxide se trouve en contact avec de la dissolution d'azotate de cuivre, qui est moins saturée que celle où plonge le bout supérieur de la lame : il se produit alors un courant électrique, puisque la lame de cuivre se trouve plongée dans deux solutions qui ne sont pas saturées au même degré.

Le bout supérieur de la lame est le pôle négatif, tandis que le bout inférieur est le pôle positif. Le premier doit attirer par conséquent le cuivre ou ses oxides, et le second attire l'acide. On voit donc que le protoxide de cuivre doit se déposer sur la partie supérieure de la lame. L'action de cette pile est excessivement faible d'abord, attendu que le deutoxide, surtout quand il est anhydre, agissant difficilement sur l'acide de l'azotate, la différence entre ces deux liquides est très petite. Mais, avec le temps, l'azotate perdant peu à peu son acide, qui n'est remplacé que difficilement par celui de la partie supérieure, la différence entre le degré de concentration des deux dissolutions augmente; à la fin de l'opération, on observe des cristaux de cuivre, surtout dans la partie supérieure de l'appareil. Cette marche étant graduelle, on doit obtenir la plupart des bases cristallisées, depuis le protoxide jusqu'au métal, excepté cependant celles qui peuvent réagir sur l'azotate de cuivre.

Quelle que soit la durée de l'expérience, il ne se dégage aucun gaz. L'oxigène, qui provient de la réduction du deutoxide en protoxide, se porte sur la partie inférieure de la lame, pour l'oxider et former du sous-azotate avec l'acide azotique provenant de la décomposition électrochimique de l'azotate.

Avec une solution de sulfate de cuivre, on peut obtenir des cris-

taux de protoxide, mais avec moins de rapidité que dans la méthode précédente. Dans les galeries de pyrites cuivreuses, où il existe très fréquemment du sulfate de cuivre, et quelquefois du cuivre métallique, on conçoit que des causes semblables à celles que nous venons de faire connaître, déterminent la production de cristaux de protoxide de cuivre.

De l'action des courants produits par l'électricité à faible tension sur les substances insolubles.

En plaçant du carbonate d'argent, de l'eau distillée et une lame de plomb, dans les conditions précédentes, le carbonate ne tarde pas à être décomposé. La portion d'argent adhérente au verre forme en divers endroits une surface continue et brillante comme si le verre était argenté, ce qui indique l'influence que les surfaces exercent sur l'action électrochimique.

La lame de plomb se recouvre de carbonate hydraté de plomb en petites lamelles nacrées. Ce carbonate, comme le carbonate de cuivre, ne peut être décomposé qu'en admettant que les effets électriques produits dans l'oxidation du métal au contact de l'eau et de l'air, sont capables de séparer les éléments des sels métalliques insolubles soumis à leur action.

En substituant au plomb une lame de cuivre ou de fer, le carbonate d'argent est encore décomposé, et plus rapidement encore qu'avec le plomb. Une partie du gaz acide carbonique se dégage ; l'autre forme, avec de l'oxide de cuivre, du carbonate vert qui se change graduellement en carbonate bleu ayant la forme de cristaux microscopiques.

L'argent métallique résultant de la décomposition du carbonate est mêlé de très petits cristaux de protoxide de cuivre, provenant probablement de la décomposition du carbonate de cuivre nouvellement formé, et de celui qui se trouvait dans le carbonate d'argent.

Les silicates des métaux dont les oxides sont facilement réductibles sont également décomposés dans leur contact avec l'eau et les lames de métal oxidable. Nous citerons particulièrement les silicates de cuivre, d'argent et de plomb.

Nous croyons avoir donné ici une idée suffisante des procédés ingénieux employés par M. Becquerel pour faire cristalliser les composés insolubles ; nous renvoyons pour plus de détails aux ouvrages que ce savant a publiés sur l'électrochimie.

Action des métaux sur les dissolutions salines.

Lorsqu'on plonge dans une dissolution saline contenant un métal des quatre dernières sections, un métal appartenant à l'une de ces sections et ayant plus d'affinité pour l'oxigène que celui qui est dans la dissolu-

tion, ce métal se substitue en général à celui du sel et le précipite.

Ordinairement le métal précipité s'attache au métal précipitant, avec lequel il forme un élément de pile qui détermine la décomposition complète du sel. Le métal, en se déposant lentement affecte quelquefois de belles formes cristallines.

La cristallisation la plus remarquable est celle qui porte le nom d'*arbre de Saturne*, et que l'on obtient en plaçant une lame de zinc dans une dissolution d'acétate de plomb.

On obtient cette cristallisation en versant dans un flacon à large col de l'eau contenant la 30e partie de son poids d'acétate de plomb, rendue préalablement acide par l'acide acétique. On introduit dans le flacon un morceau de zinc attaché à un bouchon avec des fils de laiton. Bientôt le zinc et les fils de laiton se recouvrent de lames de plomb brillantes et très longues.

On donne le nom d'*arbre de Diane* à la cristallisation que l'on obtient en précipitant l'argent par du mercure. Le corps qui cristallise est un amalgame d'argent.

Action hygrométrique de l'air sur les sels.

Les sels qui attirent l'humidité lorsqu'on les expose au contact de l'air, et deviennent liquides, sont appelés *déliquescents*.

Tous les sels très solubles sont déliquescents dans un air saturé d'humidité.

Il existe au contraire des sels qui cèdent à l'air, en totalité ou en partie, leur eau de cristallisation, on les nomme *efflorescents*.

Quelques sels, tels que le sulfate de soude, perdent à l'air toute leur eau de cristallisation, tandis que d'autres, comme le carbonate de soude, en conservent toujours une certaine quantité, quel que soit le degré de sécheresse de l'atmosphère.

Action de l'eau sur les sels.

La solubilité des sels dans l'eau est très variable.

Certains sels, tels que le sulfate de barite, le phosphate de chaux, etc., sont insolubles; d'autres sels exigent souvent moins de leur poids d'eau pour se dissoudre.

Les sels anhydres, et pouvant former des hydrates solides avec l'eau, développent de la chaleur lorsqu'on les met au contact de ce liquide.

Les sels qui ne se combinent pas avec l'eau, ou ceux qui contiennent toute leur eau de cristallisation, produisent au contraire du froid en se dissolvant dans l'eau; tels sont le chlorure de potassium, l'azotate d'ammoniaque, le sulfate de magnésie.

Dans le premier cas, la chaleur est due à une véritable combinaison qui a lieu entre le sel et l'eau; dans le second, l'abaissement de tempéra-

ture doit être attribué à la chaleur que le sel exige pour passer de l'état solide à l'état liquide.

Le froid produit est d'autant plus grand que la dissolution est plus rapide, et que le sel a besoin de plus de chaleur pour se dissoudre.

On obtient un froid considérable en mélangeant les sels hydratés avec de la glace pulvérisée, ou mieux avec de la neige. Ces mélanges portent le nom de *mélanges frigorifiques*.

On peut obtenir aussi les mélanges frigorifiques en faisant dissoudre certains sels dans des acides hydratés.

Nous donnerons ici la composition des principaux mélanges frigorifiques.

Mélanges de sels et d'eau.		*Abaissement du thermomètre.*
Chlorhydrate d'ammoniaque	5 p.	de + 10° à — 12°
Azotate de potasse	5	
Eau	16	
Azotate d'ammoniaque	1	de + 10° à — 13°
Carbonate de soude	1	
Eau	1	
Azotate d'ammoniaque	1	de + 10° à — 15°
Eau	1	

Mélanges de sels et d'acides étendus d'eau.		*Abaissement du thermomètre.*
Sulfate de soude	3 p.	de + 10° à — 16°
Acide azotique étendu	2	
Sulfate de soude	5	de + 10° à — 16°
Acide sulfurique étendu	4	
Sulfate de soude	8	de + 10° à — 17°
Acide chlorhydrique	5	

Mélanges de neige et de sel ou d'acide étendu ou d'alcali.		*Abaissement du thermomètre.*
Neige	1 p.	de 0° à — 17°
Sel marin	1	
Chlorure de calcium hydraté	4	de 0° à — 28°
Neige	3	
Neige	3	de 0° à — 28°
Potasse	4	
Neige	1	de — 6° à — 51°
Acide sulfurique étendu	1	

L'affinité des sels pour l'eau peut être mesurée en évaluant les quantités de sels qui se dissolvent dans un même poids d'eau.

Selon M. Gay-Lussac, cette mesure des affinités respectives des sels et de l'eau est déterminée avec plus d'exactitude, lorsqu'on apprécie le retard qu'apportent les différents sels dans le terme d'ébullition de l'eau.

Tableau représentant la proportion des sels dissous au point de saturation, et le retard qu'ils apportent dans le terme d'ébullition de l'eau, d'après M. Legrand.

NOMS DES SELS.	Proportions de sels pour 100 p. d'eau au point de saturation.	Retard du point d'ébullition.
Chlorate de potasse	61,5	4,2
Chlorure de barium	60,1	4,4
Carbonate de soude	48,5	4,6
Chlorure de potassium	59,4	8,3
Chlorure de sodium	41,2	8,4
Chlorhydrate d'ammoniaque	88,9	14,2
Azotate de potasse	335,1	15,9
Chlorure de strontium	117,5	17,8
Azotate de soude	224,8	21,0
Carbonate de potasse	205,0	35,0
Azotate de chaux	362,2	51,0
Chlorure de calcium	325,0	79,5

On dit que l'eau est *saturée* d'un sel à une température donnée, lorsqu'elle cesse de pouvoir dissoudre la plus petite quantité de ce sel à cette même température.

Une eau-mère qui a laissé déposer des cristaux en se refroidissant, ou bien une dissolution longtemps agitée avec un excès d'un sel en poudre, doivent être considérées comme *saturées*.

Une eau saturée d'un sel peut dissoudre un nouveau sel.

L'eau saturée d'azotate de potasse peut dissoudre encore une quantité considérable de sel marin, et même une certaine proportion d'un troisième ou d'un quatrième sel, pourvu que l'action mutuelle de ces divers sels ne produise pas d'autres composés qui se précipiteraient. Une dissolution saturée d'un sel en laisse quelquefois déposer une certaine quantité lorsqu'elle dissout un sel nouveau.

C'est ainsi qu'une eau chargée de nitre laisse précipiter une partie de ce sel, lorsqu'on l'agite avec du chlorure de potassium.

Plusieurs opérations industrielles et quelques analyses sont fondées sur la propriété que possède l'eau chargée d'un sel de dissoudre plusieurs autres sels.

Les variations de température modifient le pouvoir dissolvant de l'eau

Les quantités de sel que l'eau peut dissoudre augmentent en général avec la température.

On remarquera pourtant quelques exceptions.

Voici les noms de certains sels plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude :

Sulfate de cérium ;
Sulfate de lantane ;
Butyrate de chaux ;
Phosphovinates de barite et de chaux ;
Phosphoglycerate de chaux ;
Aconitate de chaux ;
Stannate de soude ;
Le carbonate de magnésie (magnésie blanche) ;
Saccharate de chaux ;
Sulfate de soude.

Détermination de la solubilité des sels.

On détermine la solubilité des sels en saturant une même quantité d'eau des différents sels, et recherchant les quantités de ces sels qui se trouvent en dissolution.

On obtient, d'après M. Gay-Lussac, une dissolution parfaitement saturée, par deux procédés différents :

1° En faisant chauffer l'eau avec le sel et la laissant refroidir jusqu'à la température pour laquelle on cherche la solubilité ; on conçoit que cette méthode ne s'applique qu'aux corps dont la solubilité augmente avec la température :

2° En mettant dans l'eau froide un grand excès de sel, et en élevant graduellement la température.

Dans ces deux opérations, il faut maintenir constante la température finale pendant deux heures au moins. M. Gay-Lussac s'est assuré que ces deux méthodes donnent les mêmes résultats.

On détermine ensuite les quantités de sels dissous aux différentes températures à l'aide d'un matras de la capacité de 150 à 200 c. c., et dont le col est de 15 à 20 centimètres de longueur. Ce matras est pesé vide, rempli au quart environ de la dissolution saline, puis pesé de nouveau.

Pour évaporer l'eau, on prend le matras par le col avec des pinces, et on le tient au-dessus d'un fourneau allumé sous un angle d'environ 45°, en l'agitant continuellement pour favoriser l'ébullition et prévenir les soubresauts.

Lorsque la masse saline est desséchée, et qu'il ne s'en dégage plus de vapeur d'eau à une chaleur presque rouge, on souffle dans le matras avec un tube en verre adapté à un soufflet pour en chasser la vapeur aqueuse ; on laisse refroidir le matras et on le pèse.

On connaît alors la proportion de l'eau relativement au sel qu'elle tenait en dissolution, et on l'exprime en représentant le poids de l'eau par 100.

Quelques sels se décomposent par la dessiccation ; tels sont les chlorures de magnésium et d'aluminium, l'azotate de chaux, la plupart des sels ammoniacaux, etc., etc.

On déduit alors la quantité de sel anhydre qui se trouve dans un poids connu de leur dissolution saturée, en appréciant par l'analyse la quantité de base ou d'acide contenue dans la liqueur.

C'est ainsi que la solubilité des chlorures de magnésium et d'aluminium peut être mesurée en décomposant leur dissolution par l'azotate d'argent en excès, et pesant le chlorure d'argent produit.

Le tableau suivant indique la solubilité des principaux sels déterminée par M. Gay-Lussac.

	Température.	Sel dissous par 100 p. d'eau.
	o	
Chlorure de potassium.	0,00	29,21
	19,35	34,53
	52,39	43,59
	79,58	50,93
	109,60	59,26
Chlorure de barium anhydre. . .	15,64	34,86
	49,31	43,84
	74,89	50,94
	105,48	59,58
Chlorure de barium cristallisé. .	15,64	43,50
	49,31	55,63
	74,89	65,51
	105,48	77,39
Chlorure de sodium	13,89	35,81
	16,90	35,88
	59,93	37,14
	109,73	40,38
Sulfate de potasse	12,72	10,57
	49,08	16,91
	63,90	19,29
	101,50	26,33
Sulfate de magnésie anhydre. . .	14,58	32,75
	39,86	45,05
	49,08	49,18
	64,35	56,75
	97,03	72,30
Sulfate de magnésie hydraté. . .	14,58	103,69
	39,86	178,34
	49,08	212,61
	64,35	295,13
	97,03	644,44

	Température.	Sel anhydre dissous par 100 p. d'eau.	Sel cristallisé dissous par 100 p. d'eau.
Sulfate de soude.	0,00	5,02	12,17
	11,67	10,12	26,38
	13,30	11,74	31,33
	17,91	16,73	48,28
	25,05	28,11	99,48
	28,76	37,35	161,53
	30,75	43,05	215,77
	31,84	47,37	270,22
	32,73	50,65	322,12
	33,88	50,04	312,11
	40,15	48,78	291,44
	45,04	47,81	276,91
	50,40	46,82	262,35
	59,79	45,42	
	70,61	44,35	
	84,42	42,96	
	103,17	42,65	

	Température.	Sel dissous pour 100 parties d'eau.
Azotate de barite.	0,00	5,00
	14,95	8,18
	17,62	8,54
	37,87	13,67
	49,22	17,07
	52,11	17,97
	73,75	25,01
	86,21	29,57
	101,65	35,18
Azotate de potasse	0,00	13,32
	5,01	16,72
	11,67	22,23
	17,91	29,31
	24,94	38,40
	35,13	54,82
	45,10	74,66
	54,72	97,05
	65,45	125,42
	79,72	169,27
	97,66	236,45
Chlorate de potasse	0,00	3,33
	13,32	5,60
	15,37	6,03
	24,43	8,44
	35,02	12,05
	49,08	18,96
	74,89	35,40
	104,78	60,24

On représente ordinairement au moyen d'une ligne les proportions d'un sel que dissout une masse d'eau aux différentes températures.

On prend pour abscisses les degrés de température, et pour ordonnées les quantités de sel dissoutes pour 100 parties d'eau.

En élevant des ordonnées qui représentent par leur longueur les proportions en centièmes des sels en dissolution dans l'eau, on obtient les différents points d'une ligne que l'on pourra réunir par une autre ligne donnant alors *la ligne de solubilité du sel*.

M. Gay-Lussac a construit par cette méthode les différentes lignes des solubilités des sels indiqués ci-dessus, et en a donné le tableau (pl. 16).

Certains sels qui se déposent anhydres de leur dissolution aqueuse pure, cristallisent quelquefois avec de l'eau lorsqu'ils se séparent d'une dissolution contenant des corps étrangers. Ainsi, le sulfate de potasse se dépose en aiguilles prismatiques avec un équivalent d'eau de cristallisation, lorsqu'il se sépare d'une dissolution contenant du sulfite et de l'hyposulfite de potasse. On a signalé dans les dépôts d'urine humaine concentrée des cristaux de sel marin pur combiné avec 8 équivalents d'eau.

L'eau de cristallisation de la plupart des sels est éliminée par leur seul contact avec l'urée. Ce phénomène est d'autant plus singulier que l'urée n'attire que très faiblement l'humidité atmosphérique (Pelouze).

La température à laquelle un sel se dépose d'une dissolution, influe quelquefois sur la quantité d'eau de cristallisation qu'il peut retenir. Ainsi le borax qui cristallise à froid avec 10 équivalents d'eau, n'en contient plus que 5 équivalents, lorsque ses cristaux se sont déposés au-dessus de 70°.

Le sulfate de soude cristallise sans eau à une température supérieure à 33°; au dessous de ce terme, il contient 10 équivalents d'eau de cristallisation.

Le sel marin cristallise à de basses températures avec plusieurs équivalents d'eau; tandis que ses cristaux sont toujours anhydres lorsqu'ils se déposent au-dessus de 0°.

L'air n'exerce pas en général d'influence sur la cristallisation des sels; toutefois, le sulfate et le séléniate de soude ne peuvent cristalliser quand on les préserve du contact de l'air; il suffit d'une bulle d'air pour déterminer subitement la cristallisation de ces deux sels.

Certaines dissolutions salines présentent aussi la propriété singulière de rester surchargées d'un excès de sel pendant un certain temps : telles sont les dissolutions d'azotate d'argent, d'acétate de plomb. Lorsqu'on les agite, ou qu'on y introduit un corps solide, la dissolution se prend quelquefois en masse. La cause de cette sursaturation est demeurée inconnue jusqu'à présent.

Quel que soit le procédé que l'on emploie pour faire cristalliser les dis-

un filtre. Le carbonate de barite provenant de la décomposition du sulfate par le carbonate alcalin étant insoluble, reste sur le filtre, et est soumis ensuite à un lavage complet.

La dissolution contient à l'état de sulfate de soude, l'acide sulfurique du sulfate de barite et retient en outre un excès considérable de carbonate de soude. On décompose le carbonate de soude qui s'y trouve par un excès d'acide azotique, et l'on reconnaît dans la liqueur la présence de l'acide sulfurique avec le chlorure de barium.

Le carbonate de barite provenant de la réaction du carbonate de soude sur le sulfate de barite, est mis en contact avec l'acide azotique étendu d'eau qui le dissout. On obtient aussi de l'azotate de barite dont on reconnaît facilement la nature au moyen des réactifs ordinaires.

La méthode de Dulong a donc l'avantage de rendre solubles et par conséquent faciles à reconnaître, tous les sels qui ne se dissolvent directement ni dans l'eau ni dans les acides.

GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRATES.

L'eau, en se combinant aux acides, aux bases et aux sels, produit des composés que l'on désigne sous le nom d'*hydrates*.

Il nous paraît utile de présenter ici quelques généralités sur cette classe de corps, en réunissant tout ce qui se rapporte aux hydrates formés par les acides, les bases et les sels.

COMBINAISONS DES ACIDES AVEC L'EAU.

Quelques chimistes avaient admis que les acides hydratés pouvaient seuls se combiner aux bases pour former des sels; et qu'un acide, en perdant son eau, perdait en même temps ses caractères acides.

Cette opinion ne peut être admise d'une manière absolue : en effet, des expériences nombreuses démontrent que les acides anhydres se combinent directement aux bases pour former des sels, et ont même la propriété de déplacer de leurs combinaisons salines les acides moins fixes qu'eux, d'après les principes posés par Berthollet.

C'est ainsi que les acides borique, silicique, stannique anhydres, etc., décomposent, sous l'influence de la chaleur, les carbonates, les sulfates alcalins, et que l'acide sulfureux anhydre déplace l'acide carbonique du carbonate de soude sec.

Mais si dans plusieurs cas les acides anhydres peuvent se combiner avec les bases et se comporter comme de véritables acides, souvent aussi l'eau exerce la plus grande influence sur les propriétés des acides.

Action des acides sur les sels. — Lois de Berthollet.

Les acides produisent dans leur contact avec les dissolutions salines des phénomènes très variés. Lorsque l'acide est identique à celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide silicique et silicate de potasse ;

2° Qu'il se produise une dissolution du sel sans qu'on puisse déterminer s'il y a combinaison définie. Exemple : acide azotique et azotate de potasse ;

3° Qu'il y ait production d'un sursel. Exemple : acide sulfurique et sulfate de potasse ;

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel employé était basique. Exemple : acide acétique et sous-acétate de plomb.

Lorsque l'acide est différent de celui du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : acide azotique et sulfate de barite ;

2° Que l'acide s'unisse au sel ;

3° Que le sel soit décomposé et l'acide du sel expulsé.

La décomposition des sels par les acides a été généralisée par Berthollet, qui a posé les principes suivants :

1° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant est plus fixe que celui qui est dans le sel.*

Exemples :

$$KO,CO^2 + SO^3,HO = CO^2 + HO + KO,SO^3.$$
$$KO,AzO^5 + SO^3,HO = AzO^5,HO + KO,SO^3.$$
$$KO,SO^3 + SiO^3 = KO,SiO^3 + SO^3 \text{ ou } SO^2 + O.$$

L'acide silicique paraît être un acide très faible, mais comme il est entièrement fixe, il peut sous l'influence de la chaleur déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons salines. Dans ce cas la décomposition est déterminée par la volatilité de l'un des acides et la fixité de l'autre ;

2° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsant forme avec la base un composé insoluble ou moins soluble que l'acide expulsé.*

Exemples :

$$BaO,AzO^5 + SO^3,HO = BaO,SO^3 + AzO^5,HO.$$
$$\underbrace{C^4H^3O^3,KO,HO}_{\text{Acétate de potasse.}} + CO^2 = KO,CO^2 + \underbrace{C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acide acétique.}}$$

Cette dernière réaction ne se produit que dans l'alcool ; elle prouve qu'un acide même très faible peut déplacer un acide fort, s'il forme avec la base du sel un composé insoluble. Ainsi, le carbonate de potasse est insoluble dans l'alcool ; l'acide carbonique qui, en présence de l'eau est toujours déplacé par l'acide acétique, déplacera au contraire ce dernier acide en présence de l'alcool, à cause de l'insolubilité du carbonate de potasse dans ce liquide (Pelouze);

3° *Un sel est décomposé par un acide, lorsque l'acide expulsé est insoluble ou peu soluble, tandis que l'acide expulsant forme avec la base un composé soluble.*

Exemples :

$$KO,SiO^3 + SO^3,HO = KO,SO^3 + SiO^3,HO.$$
$$KO,SnO^2 + SO^3,HO = KO,SO^3 + SnO^2,HO.$$

4° *Lorsque l'acide du sel et celui qui réagit sont gazeux, et doués d'affinités chimiques faibles et à peu près égales, l'acide qui est en plus grande proportion expulse l'autre.*

Ainsi, on peut chasser alternativement l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique de leurs combinaisons avec les bases, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans un sulfure, ou d'acide sulfhydrique dans un carbonate.

L'expérience prouve aussi que la vapeur d'eau, à une température élevée, chasse l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude, et que les hydrates de ces bases sont eux-mêmes décomposés par l'acide carbonique.

Pour opérer ces sortes de décompositions, on fait intervenir un excès très considérable de l'acide expulsant.

Si l'acide et le sel sont solubles et fixes, ainsi que le nouveau sel résultant de leur action mutuelle, la dissolution saline ne semble éprouver aucune altération : on admet alors, sans pouvoir toutefois en apporter la preuve, que dans la plupart des cas les deux acides se partagent la base.

C'est ainsi qu'en ajoutant à du phosphate de potasse de l'acide sulfurique, on obtient un mélange de sulfate de soude, de phosphate de soude, d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

Toutefois lorsque l'affinité de l'un des acides pour les bases est plus considérable que l'affinité de l'autre, on suppose généralement que l'acide le plus faible est entièrement éliminé.

Exemples :

$$NaO,BO^6 + SO^3 = NaO,SO^3 + BO^6.$$
$$KO,CO^2 + SO^3 = KO,SO^3 + CO^2.$$

En effet, lorsqu'on traite par l'acide sulfurique une quantité de borate de soude et de carbonate de potasse représentant un équivalent de chacun de ces sels, on remarque que la plus faible trace d'acide sulfurique ajoutée au-delà de la quantité qui correspond à un équivalent, suffit pour communiquer au tournesol une couleur *pelure d'oignon*, ce qui indique que la décomposition du borate de soude et du carbonate de potasse a été complète. (Voy. *alcalimétrie*.)

Action des bases sur les sels.

Lorsqu'une base mise en contact avec un sel est identique avec la base du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action. Exemple : barite et sulfate de barite ;

2° Qu'il y ait une simple dissolution. Exemple : potasse et azotate de potasse ;

3° Qu'il y ait production d'un sous-sel. Exemple : acétate neutre de plomb et oxide de plomb ;

4° Qu'il y ait production d'un sel neutre, lorsque le sel était acide. Exemple : bisulfate de potasse et potasse.

Lorsque la base est différente de celle du sel, il peut arriver :

1° Qu'il n'y ait pas d'action ;

2° Qu'il y ait simple dissolution du sel ;

3° Qu'il y ait décomposition, et que la base du sel soit expulsée.

Dans ce cas les lois de décomposition se déduisent encore des principes de Berthollet.

Il y a décomposition du sel :

1° *Lorsque la base expulsante est plus fixe que la base du sel.*

Exemple :

$$AzH^3,HO,SO^3 + KO = KO,SO^3 + AzH^3 + HO.$$

2° *Lorsque la base expulsante pourra former avec l'acide du sel, un composé insoluble ou peu soluble.*

Exemple :

$$BaO + KO,SO^3 = BaO,SO^3 + KO.$$

3° *Lorsque, la base expulsée étant insoluble, la base expulsante sera soluble et pourra former avec la base du sel un composé soluble.*

Exemple :

$$MgO,SO^3 + KO = KO,SO^3 + MgO.$$

4° *Lorsque la base expulsante saturera mieux les acides que la base expulsée.*

Exemple :

$$CuO,AzO^5 + AgO = AgO,AzO^5 + CuO.$$

Cette dernière observation est due à M. Gay-Lussac.

Action mutuelle des sels.

Quand on opère le mélange des deux sels susceptibles d'agir l'un sur l'autre, il peut arriver.

1° Que les deux sels se combinent pour former un sel double ; ainsi le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse produisent un sel double qui a reçu le nom d'*Alun*.

2° Que les deux sels se décomposent réciproquement.

Déshydratation des bases.

Les seules bases qui retiennent leur eau à une température rouge, sont la potasse, la soude, la lithine, le barite, la strontiane; les autres sont déshydratées souvent par la plus faible chaleur.

Il suffit même, dans plusieurs cas, de faire bouillir dans l'eau un hydrate d'oxide métallique pour le déshydrater: c'est ce qui a lieu pour les oxides de cuivre, d'antimoine, de bismuth, etc. Souvent les hydrates qui ne se décomposent pas dans l'eau bouillante deviennent anhydres lorsqu'on ajoute à l'eau certains sels alcalins ou des bases telles que la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Il se produit alors des oxides anhydres qui peuvent affecter des couleurs et des formes cristallines différentes suivant la nature des corps employés pour effectuer la déshydratation.

En soumettant les hydrates d'oxide d'étain et d'oxide de plomb à l'influence des alcalis ou des sels, on obtient le premier de ces oxides avec une couleur olive, noire ou rouge. L'oxide de plomb peut, dans les mêmes circonstances, affecter des teintes variables.

Déshydratation des sels.

L'eau d'hydratation des sels se dégage toujours complétement lorsqu'un sel est soumis à l'influence d'une température rouge. L'eau qui joue le rôle de base se volatilise beaucoup plus difficilement que l'eau de cristallisation.

La présence d'un acide dans une dissolution saline, et principalement de l'acide sulfurique, empêche souvent le sel de se combiner avec l'eau.

C'est ainsi que les sulfates de fer et de cuivre se déposent à l'état anhydre des dissolutions qui contiennent un grand excès d'acide sulfurique.

L'alcool peut aussi empêcher l'hydratation de certains sels ou les précipiter anhydres de leur dissolution aqueuse.

Action mutuelle des sels en présence de l'eau.

Lorsqu'on mêle deux sels qui peuvent donner par l'échange de leurs bases et de leurs acides, un sel insoluble ou peu soluble, ces sels se décomposent et le composé le moins soluble se précipite.

Ainsi le sulfate de soude et l'azotate de barite se décomposent, parce que le sulfate de barite qui peut se former par l'union de l'acide sulfurique du sulfate de soude avec la barite de l'azotate de barite, est insoluble :

$$NaO,SO^3 + BaO,AzO^5 = BaO,SO^3 + NaO,AzO^5.$$

On peut déduire de la loi précédente, une méthode générale servant à la préparation de tous les sels insolubles.

Ainsi les sels de potasse et de soude et les azotates étant tous solubles; si l'on veut préparer un sel insoluble, un sel de potasse en fournira l'acide, et un azotate en donnera la base ; pour obtenir le carbonate de plomb par exemple, on mêlera du carbonate de soude à de l'azotate de plomb, et l'on obtiendra un précipité de carbonate de plomb : $NaO,CO^2 + PbO,AzO^5 = PbO,CO^2 + NaO,AzO^5$. Et de même, pour préparer le phosphate de plomb qui est un sel insoluble, on mêlera les dissolutions de phosphate de soude et d'azotate de plomb.

Les principes que nous venons d'exposer ne sont pas seulement applicables aux sels solubles qui, par un double échange, peuvent produire un composé insoluble, mais à tous les sels qui forment par leur décomposition réciproque un nouveau sel moins soluble que ceux qui réagissent.

Nous ferons ressortir par quelques exemples l'influence qu'excerce une différence de solubilité dans la décomposition réciproque des sels.

Lorsqu'on mêle une dissolution de sulfate de magnésie avec une dissolution de sel marin, et que l'on concentre le mélange par l'ébullition, on voit se déposer bientôt dans les liqueurs bouillantes des cristaux de chlorure de sodium ; le sulfate de magnésie reste dans les eaux-mères, et cristallise en second lieu par le refroidissement.

Parmi les quatre sels qui peuvent exister ou prendre naissance dans la liqueur, savoir : le sel marin, le sulfate de magnésie, le chlorure de magnésium et le sulfate de soude, le moins soluble à chaud est le chlorure de sodium ; aussi est-ce lui qui se dépose.

Le résultat est différent si, au lieu de porter à l'ébullition une dissolution de sel marin et de sulfate de magnésie, on l'abandonne à elle-même à froid : le sulfate de soude cristallise le premier, et l'eau-mère retient du chlorure de magnésium. Parmi les sels dont on peut admettre l'existence dans la liqueur, le sulfate de soude étant le moins soluble à froid, est celui qui doit se déposer.

Lorsqu'on fait bouillir du sel marin avec du nitre, la concentration fait déposer du chlorure de sodium, et le refroidissement donne lieu à une cristallisation d'azotate de potasse. On s'explique ce résultat, parce que le sel marin est moins soluble à chaud, et le nitre moins soluble à froid que les deux autres sels que l'on pourrait supposer dans l'eau, qui sont l'azotate de soude et le chlorure de potassium.

D'après le même principe, une dissolution bouillante d'azotate de soude et de chlorure de potassium laisse déposer pendant l'évaporation à chaud, du sel marin, et par le refroidissement, de l'azotate de potasse.

Quand deux sels solubles sont mêlés dans une quantité d'eau suffisante pour les dissoudre, on ne saurait se prononcer sur la nature des sels que la dissolution renferme. Ainsi lorsqu'on dissout dans une grande quantité d'eau de l'azotate de chaux et du sulfate de soude ou bien de l'azotate de soude et du sulfate de chaux, tant que l'eau est en assez grande proportion pour qu'aucun sel ne puisse s'en séparer, on ignore quels sont les sels que contient la dissolution. Lorsqu'on élimine par l'évaporation une certaine quantité d'eau des mélanges précédents, le premier sel qui se dépose est le sulfate de chaux parce qu'il est le moins soluble des sels qui peuvent se former dans la dissolution.

En ajoutant de l'alcool à une dissolution étendue qui contient du sulfate de soude et de l'azotate de chaux, on voit aussitôt le sulfate de chaux se déposer; cette précipitation est encore due à l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'eau alcoolisée.

Il résulte des observations précédentes que dans un grand nombre de cas, on ne peut déterminer si un sel retiré par l'évaporation ou par le refroidissement d'une dissolution, préexistait dans cette dissolution ou s'il s'est formé seulement au moment de sa précipitation.

Si l'on suppose dans une eau minérale trois acides (AzO^5, HCl, SO^3) et trois bases (KO, NaO, MgO); il est évident que l'on ne pourra conclure à la préexistence de tel ou tel sel dans l'eau minérale, d'après le dépôt salin que cette eau aura formé par l'évaporation. En effet il est toujours permis de croire que le sel qui cristallise a pris naissance au moment même où il se dépose : aussi est-il souvent impossible de déterminer par l'analyse la nature des sels qui se trouvent en dissolution dans une eau minérale, en se fondant sur la nature des précipités qu'y forment les réactifs ou des composés qui s'en séparent par l'évaporation.

On peut cependant considérer comme certaine l'existence d'un sel dans un liquide, lorsque, par exemple, ce sel est en excès relativement aux autres sels. Tel est le chlorure de sodium dans l'eau de mer.

L'analyse de l'eau de mer démontre que cette eau contient des métaux alcalins et terreux, du chlore, de l'acide sulfurique, etc. En supposant tous les acides de l'eau de mer combinés à la soude, et tous les métaux

autres que le sodium unis au chlore, il reste encore un excès considérable de chlorure de sodium ; on peut donc être assuré que ce sel existe en réalité dans l'eau de mer.

Nous citerons un exemple qui semble démontrer que dans le mélange de deux sels ne produisant pas de sels insolubles, il peut se faire cependant une double décomposition.

Lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate de fer et une dissolution d'acétate de soude, la liqueur prend aussitôt une teinte brune qui caractérise l'acétate de fer, et l'acide sulfhydrique qui ne précipitait pas le sulfate de fer, forme un précipité noir de sulfure de fer dès que le sulfate a été mélangé à l'acétate de soude.

Le changement de teinte qu'ont éprouvé les deux dissolutions au moment de leur mélange, et la réaction de l'acide sulfhydrique permettent de croire que dans le mélange de l'acétate de soude et du sulfate de fer, il s'est formé du sulfate de soude et de l'acétate de fer. Car l'acétate de fer est précipitable par l'hydrogène sulfuré, tandis que le sulfate de fer n'est pas précipité par ce réactif.

Cette expérience que l'on doit à M. Gay-Lussac a donné lieu à plusieurs applications utiles dans l'analyse.

Action des sels solubles sur les sels insolubles.

On doit à Dulong une observation importante, sur l'action réciproque des carbonates alcalins et des sels insolubles.

Dulong a reconnu que *les carbonates solubles décomposent par la voie humide comme par la voie sèche, tous les sels insolubles dont l'oxide peut former avec l'acide carbonique un sel insoluble.*

Les carbonates, à l'exception des carbonates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque étant insolubles, un carbonate soluble celui de potasse par exemple, agira sur les sels insolubles, pourra les décomposer et former avec leurs bases des carbonates insolubles, tandis que leurs acides produiront au contraire des sels solubles à base de potasse.

L'acide du sel se trouvant donc en dissolution, il sera facile d'en déterminer la nature ; et en dissolvant le carbonate insoluble dans l'acide azotique, on pourra reconnaître l'oxide métallique.

L'expérience prouve que pour décomposer complétement un sel insoluble par les carbonates de potasse ou de soude, il faut employer un excès considérable de ces sels, et soumettre le mélange à une longue ébullition.

Supposons que l'on ait à reconnaître par la méthode de Dulong un composé insoluble, le sulfate de barite par exemple.

On réduit le sel en poudre aussi fine que possible. On le fait bouillir pendant deux ou trois heures avec 5 à 6 fois son poids de carbonate de soude, et 15 à 20 fois son poids d'eau. Le mélange est ensuite jeté sur

COMBINAISONS DES BASES AVEC L'EAU.

On a admis jusqu'à présent que l'eau en se combinant aux bases ne modifie pas sensiblement leur affinité pour les acides.

Cependant il existe un certain nombre de bases, telles que l'ammoniaque et les bases organiques, qui forment toujours des sels hydratés avec les oxacides et perdent la propriété de former des sels lorsqu'on les fait réagir sur les oxacides anhydres en l'absence de l'eau.

Les bases formées par les oxides des quatre dernières sections se dissolvent quelquefois avec lenteur dans les acides lorsqu'on les a déshydratées par calcination; toutefois à l'état anhydre elles se dissolvent constamment dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Certaines bases hydratées semblent se combiner intégralement avec les acides en conservant la quantité d'eau qui leur est propre; et si cette eau vient à varier, les propriétés de ces bases se trouvent alors sensiblement modifiées.

Ainsi, lorsqu'on prépare du protoxide de cuivre en décomposant du protochlorure de cuivre par un carbonate alcalin, ou par l'action du glucose sur le tartrate double de potasse et de cuivre, on obtient un précipité jaune qui est un hydrate de protoxide de cuivre. Cet hydrate peut se dissoudre dans tous les acides et régénérer des sels de protoxide de cuivre. Mais si on le déshydrate par une légère élévation de température ou même à froid par l'action d'une liqueur alcaline, l'oxide prend une teinte rouge, perd complétement la propriété de régénérer des sels de protoxide de cuivre, et dans son contact avec les acides les plus faibles, même avec les acides organiques étendus comme l'acide acétique, il se transforme en cuivre métallique et en bi-oxide de cuivre (Fremy).

On voit donc que dans certains cas l'eau forme avec l'oxide métallique un groupement complexe; et de même que certains acides métalliques ne peuvent se combiner aux acides que lorsqu'ils contiennent de l'eau, de même aussi quelques oxides perdent leurs propriétés basiques lorsqu'on leur enlève leur eau d'hydratation.

COMBINAISONS DES SELS AVEC L'EAU.

Les sels peuvent, comme on l'a dit précédemment, se combiner avec l'eau pour former des hydrates.

Il arrive souvent que l'eau en s'unissant aux sels ne change pas leurs propriétés chimiques, et n'apporte de modifications que dans quelques unes de leurs propriétés physiques telles que la couleur ou la forme cristalline.

Ainsi les différents hydrates formés par le sulfate de soude ou le sulfate de fer, etc., se comportent de la même manière avec les réactifs.

Ainsi l'acide phosphorique PhO^5, forme avec l'eau trois hydrates PhO^5, $HO—PhO^5$, $2HO—PhO^5$, $3HO$, qui prennent, pour produire des sels neutres, des quantités de bases correspondantes aux proportions d'eau qu'ils retenaient à l'état de liberté (voir l'acide phosphorique).

Ce fait n'est pas isolé; et nous démontrerons en traitant de la chimie organique que les acides tartrique et paratartrique forment aussi différents hydrates dont les proportions d'eau se trouvent remplacées dans les sels neutres par des quantités équivalentes de base.

L'eau modifie non seulement la capacité de saturation des acides, mais en se dégageant complétement, elle peut rendre indifférent un oxide qui, à l'état d'hydrate, jouissait de propriétés acides bien tranchées.

Ainsi les hydrates de protoxide d'étain, de bi-oxide de cuivre, de sesquioxide de chrome, etc., qui peuvent se dissoudre dans les alcalis, et fonctionner comme des acides faibles, deviennent complétement insolubles dans les alcalis, lorsqu'on les déshydrate.

Les acides silicique, antimonique, stannique, les hydrates d'oxide de zinc, d'oxide d'antimoine, etc., se dissolvent très difficilement dans les dissolutions alcalines quand on les déshydrate par la calcination, et ne reprennent leur solubilité dans les alcalis que lorsqu'on les a fondus au creuset d'argent avec un excès de potasse ou de soude.

L'action de l'eau sur les acides peut être résumée de la manière suivante :

1° Il arrive souvent que l'eau d'hydratation des acides est sans influence sur leur capacité de saturation, et qu'une déshydratation partielle ou complète ne détruit nullement l'affinité de ces acides pour les bases; tels sont les acides sulfurique, sulfureux, azotique, borique, silicique, la plupart des acides organiques, etc.;

2° On peut modifier la capacité de saturation de quelques acides en faisant varier leur quantité d'eau d'hydratation; la proportion d'eau qu'ils retiennent à l'état d'hydrate représente alors la quantité de base que ces acides prennent pour former des sels neutres. Les acides phosphorique, tartrique, paratartrique, offrent des exemples d'hydrates dans lesquels il existe une relation évidente entre leur eau d'hydratation et leur capacité de saturation;

3° Certains acides faibles, et principalement les oxides métalliques hydratés, perdent en partie, et souvent même en totalité, leur solubilité dans les alcalis étendus en devenant anhydres : tels sont les acides silicique, stannique, antimonique, etc., et les hydrates d'oxide de chrome, de protoxide d'étain, etc. ;

4° Enfin, certains acides comme les acides azotique, oxalique, etc., ne peuvent exister qu'à l'état d'hydrate, et se décomposent lorsqu'on leur enlève leur eau d'hydratation.

COMBINAISONS DES BASES AVEC L'EAU.

On a admis jusqu'à présent que l'eau en se combinant aux bases ne modifie pas sensiblement leur affinité pour les acides.

Cependant il existe un certain nombre de bases, telles que l'ammoniaque et les bases organiques, qui forment toujours des sels hydratés avec les oxacides et perdent la propriété de former des sels lorsqu'on les fait réagir sur les oxacides anhydres en l'absence de l'eau.

Les bases formées par les oxides des quatre dernières sections se dissolvent quelquefois avec lenteur dans les acides lorsqu'on les a déshydratées par calcination; toutefois à l'état anhydre elles se dissolvent constamment dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Certaines bases hydratées semblent se combiner intégralement avec les acides en conservant la quantité d'eau qui leur est propre; et si cette eau vient à varier, les propriétés de ces bases se trouvent alors sensiblement modifiées.

Ainsi, lorsqu'on prépare du protoxide de cuivre en décomposant du protochlorure de cuivre par un carbonate alcalin, ou par l'action du glucose sur le tartrate double de potasse et de cuivre, on obtient un précipité jaune qui est un hydrate de protoxide de cuivre. Cet hydrate peut se dissoudre dans tous les acides et régénérer des sels de protoxide de cuivre. Mais si on le déshydrate par une légère élévation de température ou même à froid par l'action d'une liqueur alcaline, l'oxide prend une teinte rouge, perd complétement la propriété de régénérer des sels de protoxide de cuivre, et dans son contact avec les acides les plus faibles, même avec les acides organiques étendus comme l'acide acétique, il se transforme en cuivre métallique et en bi-oxide de cuivre (Fremy).

On voit donc que dans certains cas l'eau forme avec l'oxide métallique un groupement complexe; et de même que certains acides métalliques ne peuvent se combiner aux acides que lorsqu'ils contiennent de l'eau, de même aussi quelques oxides perdent leurs propriétés basiques lorsqu'on leur enlève leur eau d'hydratation.

COMBINAISONS DES SELS AVEC L'EAU.

Les sels peuvent, comme on l'a dit précédemment, se combiner avec l'eau pour former des hydrates.

Il arrive souvent que l'eau en s'unissant aux sels ne change pas leurs propriétés chimiques, et n'apporte de modifications que dans quelques unes de leurs propriétés physiques telles que la couleur ou la forme cristalline.

Ainsi les différents hydrates formés par le sulfate de soude ou le sulfate de fer, etc., se comportent de la même manière avec les réactifs.

L'eau n'exerce aucune influence sur les phénomènes de double décomposition qu'ils produisent.

Mais dans d'autres cas, l'eau contenue dans les sels y remplit le rôle de base, comme l'a reconnu pour la première fois M. Graham. Ainsi le phosphate de soude desséché $(NaO)^3,HO,PhO^5$, forme dans les sels d'argent un précipité jaune qui a pour formule $(AgO)^3,PhO^5$: dans cette double décomposition l'équivalent d'eau du phosphate de soude se comporte comme une base et se trouve remplacé par un équivalent d'oxide d'argent. En effet, le même sel qui a perdu un équivalent d'eau par la calcination et qui est devenu $(NaO)^2,PhO^5$, donne avec le sel d'argent un précipité blanc $(AgO)^3,PhO^5$ correspondant au sel de soude.

Plusieurs autres classes de sels peuvent, comme les phosphates, contenir de l'eau basique, c'est-à-dire de l'eau qui, dans les phénomènes de double décomposition, se comporte comme une base véritable.

On peut citer des exemples dans lesquels l'eau contenue dans les sels modifie complétement quelques unes des propriétés de ces sels : ainsi l'antimoniate neutre de potasse KO,SbO^5, sera soluble dans l'eau ou complétement insoluble, il pourra former un précipité dans les sels de soude, ou n'y appporter aucun trouble, selon qu'il sera plus ou moins hydraté.

On voit donc que l'eau, suivant sa proportion, communique aux sels des propriétés chimiques toutes spéciales.

Il peut aussi arriver que l'eau soit nécessaire à la constitution de certains groupes salins.

Ainsi les métastannates de potasse et de soude sont des sels hydratés et se trouvent représentés par les formules suivantes : $KO,Sn^5O^{10},4HO$ — $NaO,Sn^5O^{10},4HO$.

Lorsqu'on les déshydrate, ils se décomposent complétement ; l'acide se sépare à l'état de liberté et abandonne la base (Fremy).

DÉSHYDRATATION DES ACIDES, DES OXIDES ET DES SELS.

Déshydratation des acides.

Certains acides, tels que les acides sulfurique, phosphorique, retiennent leur eau avec une telle énergie qu'on ne peut la leur enlever par l'action seule de la chaleur.

Quelques autres se déshydratent complétement lorsqu'on les chauffe au rouge; tels sont les acides silicique, borique, stannique, antimonique, etc.

Lorsqu'un acide faible, comme l'acide stannique ou l'acide antimonique, peut se combiner avec l'eau en plusieurs proportions, il arrive souvent que cet acide se déshydrate partiellement lorsqu'on le dessèche à l'air à la température ordinaire, ou qu'on le soumet à une dessiccation dans le vide.

Déshydratation des bases.

Les seules bases qui retiennent leur eau à une température rouge, sont la potasse, la soude, la lithine, le barite, la strontiane; les autres sont déshydratées souvent par la plus faible chaleur.

Il suffit même, dans plusieurs cas, de faire bouillir dans l'eau un hydrate d'oxide métallique pour le déshydrater: c'est ce qui a lieu pour les oxides de cuivre, d'antimoine, de bismuth, etc. Souvent les hydrates qui ne se décomposent pas dans l'eau bouillante deviennent anhydres lorsqu'on ajoute à l'eau certains sels alcalins ou des bases telles que la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Il se produit alors des oxides anhydres qui peuvent affecter des couleurs et des formes cristallines différentes suivant la nature des corps employés pour effectuer la déshydratation.

En soumettant les hydrates d'oxide d'étain et d'oxide de plomb à l'influence des alcalis ou des sels, on obtient le premier de ces oxides avec une couleur olive, noire ou rouge. L'oxide de plomb peut, dans les mêmes circonstances, affecter des teintes variables.

Déshydratation des sels.

L'eau d'hydratation des sels se dégage toujours complétement lorsqu'un sel est soumis à l'influence d'une température rouge. L'eau qui joue le rôle de base se volatilise beaucoup plus difficilement que l'eau de cristallisation.

La présence d'un acide dans une dissolution saline, et principalement de l'acide sulfurique, empêche souvent le sel de se combiner avec l'eau.

C'est ainsi que les sulfates de fer et de cuivre se déposent à l'état anhydre des dissolutions qui contiennent un grand excès d'acide sulfurique.

L'alcool peut aussi empêcher l'hydratation de certains sels ou les précipiter anhydres de leur dissolution aqueuse.

CARACTÈRES GÉNÉRIQUES

DES PRINCIPAUX SELS.

CHLORURES.

Les chlorures, à l'exception du chlorure d'argent et du proto-chlorure de mercure, sont solubles dans l'eau.

La plupart résistent à l'action d'une température rouge; cependant les chlorures d'or et de platine, et plusieurs autres chlorures de la dernière section, sont décomposés par la chaleur, dégagent tout leur chlore et laissent le métal pur.

Le chlore tend en général à produire des chlorures volatils. Exemples : chlorures de fer, d'antimoine, d'étain, de bismuth, de zinc, etc.

Les chlorures ne sont pas décomposés par le charbon : lorsqu'on les chauffe avec du bi-oxide de manganèse et de l'acide sulfurique, ils dégagent du chlore : avec l'acide sulfurique seul, ils donnent de l'acide chlorhydrique. Les chlorures de mercure, d'argent et de plomb sont ceux qui se laissent décomposer avec le plus de difficulté par l'acide sulfurique. On rend le dégagement de l'acide chlorhydrique plus facile en faisant préalablement chauffer ces chlorures avec de la potasse ou de la soude avant de les mettre en contact avec l'acide sulfurique.

Chauffés avec de l'acide azotique, les chlorures donnent de l'eau régale, caractérisée par la propriété de dissoudre l'or. Le chlorure d'argent seul ne produit pas d'eau régale avec l'acide azotique.

Les chlorures forment dans les sels de protoxide de mercure un précipité blanc (calomélas) insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau de chlore qui le transforme en bi-chlorure de mercure (sublimé corrosif).

L'azotate d'argent est le meilleur réactif pour reconnaître les chlorures; il forme dans leur dissolution un précipité blanc, floconneux, caséiforme, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides, très soluble dans l'ammoniaque, se colorant rapidement en violet par son exposition à la lumière, et se dissolvant avec facilité dans les hyposulfites alcalins.

BROMURES.

Les bromures ressemblent beaucoup aux chlorures, avec lesquels ils sont isomorphes. Chauffés dans un tube de verre avec du bisulfate de potasse, ils dégagent du brome, que l'on reconnaît à sa couleur jaune orangée et à son odeur vive et désagréable. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse produit aussi un dégagement de brome.

Les bromures en dissolution sont décomposés par le chlore ; la liqueur se colore en rouge jaunâtre : l'éther qu'on agite avec cette liqueur se charge de brome et prend une teinte jaune.

Les bromures forment avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui est soluble dans l'ammoniaque.

IODURES.

Les iodures sont décomposés par le chlore qui isole l'iode ; on constate facilement la présence de la plus faible quantité d'iodure dans une liqueur, en y ajoutant de l'amidon à l'état d'empois et quelques gouttes d'eau de chlore ; l'iode, déplacé, réagit alors sur l'amidon, et produit l'iodure bleu d'amidon. Dans cette expérience, il faut se garder d'ajouter un excès de chlore qui, en agissant sur l'iode et l'eau, produirait de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique qui est sans action sur l'amidon.

Les iodures dégagent de l'iode, lorsqu'on les chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxide de manganèse.

Le bisulfate de potasse décompose les iodures à l'aide de la chaleur, et en dégage des vapeurs violettes facilement reconnaissables.

Les iodures solubles forment avec les sels d'argent un précipité qui est insoluble dans l'ammoniaque ; ce caractère les fait distinguer des chlorures.

La dissolution des iodures est en outre précipitée en jaune par les sels de plomb, en rouge par les sels de mercure au maximum, et en jaune verdâtre par les sels de mercure au minimum. Un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfureux versé dans les iodures alcalins, y forme un précipité blanc jaunâtre de proto-iodure de cuivre.

Les iodures alcalins ont une grande tendance à s'unir aux iodures des quatre dernières sections.

FLUORURES.

Ces composés, traités par l'acide sulfurique concentré, donnent des vapeurs acides qui attaquent le verre. Les fluorures solubles ne précipitent pas l'azotate d'argent.

Chauffés avec un mélange de silice et d'acide sulfurique concentré, ils donnent du fluorure de silicium qui, dans son contact avec l'eau, produit un dépôt de silice gélatineuse.

Un mélange de fluorure, d'acide borique et d'acide sulfurique légèrement chauffé, dégage du fluorure de bore facilement reconnaissable aux vapeurs blanches très intenses qu'il répand à l'air.

Les fluorures en dissolution dans l'eau attaquent le verre à la longue et le dépolissent. Cette action a lieu rapidement lorsqu'on fait intervenir la chaleur.

HYDROFLUOSILICATES, OU FLUORURES DOUBLES.

Les hydrofluosilicates soumis à la chaleur se dédoublent en fluorure de silicium qui se dégage et en fluorures métalliques. L'acide sulfurique les décompose et en dégage du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique.

Les hydrofluosilicates de potasse et de barite sont à peine solubles dans l'eau; ceux de soude et de strontiane s'y dissolvent au contraire en portion considérable.

CYANURES.

Les cyanures des métaux alcalins et terreux sont solubles dans l'eau; leur odeur et leur saveur rappellent celles de l'acide cyanhydrique; leur réaction est fortement alcaline. Lorsqu'ils sont secs, ils résistent à une haute température sans se décomposer.

Une ébullition prolongée dans l'eau les altère, et produit un dégagement d'ammoniaque et un résidu de formiate :

$$KC^2Az + 4HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3.$$

Les acides les plus faibles dégagent l'acide cyanhydrique des cyanures solubles.

Les cyanures produisent avec les sels de fer au minimum un précipité blanc qui bleuit au contact de l'air.

La plupart des cyanures métalliques des quatre dernières sections sont insolubles; il faut en excepter quelques uns, tels que les cyanures d'or et de mercure.

Les cyanures insolubles se dissolvent directement dans les cyanures alcalins, et forment de nombreux sels doubles dont les plus importants sont les *cyanoferrures* et les *cyanoferrides*. Ces derniers composés seront décrits à l'article Fer.

MONOSULFURES.

Les monosulfures alcalins sont solubles dans l'eau; leur dissolution est incolore; leur saveur est sulfureuse, et leur réaction est fortement alcaline. Ils répandent à l'air une légère odeur d'acide sulfhydrique.

Ils forment avec les sels des quatre dernières sections des précipités diversement colorés, qui servent souvent de caractères pour reconnaître les métaux. Les sulfures de fer, de plomb, d'argent, sont noirs; ceux de zinc et de manganèse blancs; celui d'antimoine, rouge-brique, celui de cadmium jaune pur.

Les monosulfures alcalins sont décomposés par les acides qui en dégagent l'acide sulfhydrique, sans former un dépôt de soufre.

L'équation suivante, dans laquelle on représente un métal alcalin par M et un acide par A, rend compte de cette réaction : $MS + HO + A = MO,A + HS$.

Les azotates chauffés avec du charbon ou une matière combustible, produisent souvent une détonation.

Tous les azotates fusent lorsqu'on le jette sur des charbons incandescents ; cette propriété constitue un de leurs principaux caractères.

Les azotates sont décomposés par l'acide sulfurique concentré qui en dégage des vapeurs blanches d'acide azotique.

Les azotates chauffés avec l'acide chlorhydrique forment de l'eau régale qui dissout l'or en se colorant en jaune.

Les azotates en présence de l'acide sulfurique et du cuivre dégagent du deutoxide d'azote qui devient rutilant à l'air.

En traitant les azotates par l'acide sulfurique concentré, on déplace l'acide azotique qui peut alors décolorer le sulfate d'indigo, jaunir les tuyaux de plume et colorer en brun les sels de protoxide de fer.

Pour reconnaître dans un liquide la présence d'une faible quantité d'un azotate, on dissout du sulfate de protoxide de fer dans de l'eau mêlée d'acide sulfurique, on y ajoute la liqueur à essayer, et on y plonge une lame de fer. La dissolution se colore en rose ou en brun si elle contient une azotate. Cette coloration est due à la dissolution du bi-oxide d'azote dans le sel de fer au minimum.

Les azotates peuvent être reconnus par un procédé très sensible qui consiste à les chauffer graduellement jusqu'au rouge dans un petit tube, ou mieux dans un petit appareil distillatoire, après les avoir préalablement mêlés avec le double de leur poids de potasse ou de soude caustique et une petite quantité de charbon. La décomposition de l'azotate et celle de l'eau en présence du charbon et d'un alcali, produit du carbonate de potasse ou de soude et un dégagement d'ammoniaque. Ce dégagement d'ammoniaque facile à constater indique la présence de l'azotate. Avant de procéder à l'essai précédent, il faut s'assurer que le corps que l'on examine ne contient pas de sels ammoniacaux ni de matières organiques azotées.

Dans les azotates neutres l'oxigène de l'acide est quintuple de celui de la base. Il existe des azotates basiques qui contiennent 2, 3 et 6 fois plus de base que les azotates neutres. On ne connaît jusqu'à présent aucun azotate acide. Les azotates restent neutres en cristallisant dans l'acide azotique le plus concentré.

AZOTITES.

Ces sels traités par l'acide sulfurique faible dégagent immédiatement des vapeurs rutilantes.

Tous les azotites sont solubles dans l'eau, et décomposables par la chaleur.

Le mélange d'azotite et d'acide chlorhydrique ne dissout pas l'or.

sans doute un polysulfure de plomb; mais ce corps étant très instable, noircit au bout de quelques instants, et se transforme en soufre et en protosulfure de plomb.

Les polysulfures alcalins en dissolution dans l'eau se décolorent peu à peu au contact de l'air, et se changent en hyposulfites.

Si le polysulfure contient plus de deux équivalents de soufre pour un équivalent de métal, sa dissolution exposée à l'air, laisse précipiter du soufre.

Le peroxide de manganèse transforme rapidement les polysulfures en hyposulfites.

SULFHYDRATES DE SULFURES.

Les monosulfures alcalins sont les seuls qui puissent se combiner avec l'acide sulfhydrique pour former des sulfhydrates de sulfures MS,HS.

Aussi quand on verse dans la dissolution du sulfhydrate de sulfure de potassium ou de sodium, un sel de cuivre ou de manganèse, il se produit une vive effervescence d'acide sulfhydrique, et en même temps une précipitation de monosulfure de cuivre ou de manganèse.

$$KS,HS + MnO,SO^3 = KO,SO^3 + MnS + HS.$$

Pour la même quantité de métal alcalin, les sulfhydrates dégagent avec les acides une proportion double d'hydrogène sulfuré :

$$KS,HS + SO^3,HO = KO,SO^3 + 2HS.$$
$$KS + SO^3,HO = KO,SO^3 + HS.$$

On retrouve dans les sulfhydrates de sulfures l'odeur, la saveur hépatique et la réaction alcaline des monosulfures. Les produits de leur décomposition à l'air sont les mêmes que ceux des monosulfures.

Les sulfhydrates de sulfures en dissolution dans l'eau peuvent être considérés comme des bisulfhydrates. $(KS,HS + HO = KO,(HS)^2$.

Mêlés avec des dissolutions alcalines, ils se changent aussitôt en monosulfures : $KS,HS + KO = HO + 2KS$.

Les sulfhydrates de sulfures sont décomposés par la concentration en monosulfures et en acide sulfhydrique qui se dégage; toutefois ceux de potasse et de soude ont été obtenus en cristaux incolores, très solubles dans l'eau.

AZOTATES.

Tous les azotates sont solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Les uns se décomposent, quand on les chauffe, d'abord en oxigène et en azotites qui se réduisent ensuite en base, en oxigène, en deutoxide d'azote ou en azote; les autres donnent immédiatement par la chaleur des bases, et dégagent de l'oxigène de l'acide hypo-azotique ou de l'acide azotique hydraté. Si la base des azotates peut absorber l'oxigène, elle se suroxide.

Les azotates chauffés avec du charbon ou une matière combustible, produisent souvent une détonation.

Tous les azotates fusent lorsqu'on le jette sur des charbons incandescents ; cette propriété constitue un de leurs principaux caractères.

Les azotates sont décomposés par l'acide sulfurique concentré qui en dégage des vapeurs blanches d'acide azotique.

Les azotates chauffés avec l'acide chlorhydrique forment de l'eau régale qui dissout l'or en se colorant en jaune.

Les azotates en présence de l'acide sulfurique et du cuivre dégagent du deutoxide d'azote qui devient rutilant à l'air.

En traitant les azotates par l'acide sulfurique concentré, on déplace l'acide azotique qui peut alors décolorer le sulfate d'indigo, jaunir les tuyaux de plume et colorer en brun les sels de protoxide de fer.

Pour reconnaître dans un liquide la présence d'une faible quantité d'un azotate, on dissout du sulfate de protoxide de fer dans de l'eau mêlée d'acide sulfurique, on y ajoute la liqueur à essayer, et on y plonge une lame de fer. La dissolution se colore en rose ou en brun si elle contient une azotate. Cette coloration est due à la dissolution du bi-oxide d'azote dans le sel de fer au minimum.

Les azotates peuvent être reconnus par un procédé très sensible qui consiste à les chauffer graduellement jusqu'au rouge dans un petit tube, ou mieux dans un petit appareil distillatoire, après les avoir préalablement mêlés avec le double de leur poids de potasse ou de soude caustique et une petite quantité de charbon. La décomposition de l'azotate et celle de l'eau en présence du charbon et d'un alcali, produit du carbonate de potasse ou de soude et un dégagement d'ammoniaque. Ce dégagement d'ammoniaque facile à constater indique la présence de l'azotate. Avant de procéder à l'essai précédent, il faut s'assurer que le corps que l'on examine ne contient pas de sels ammoniacaux ni de matières organiques azotées.

Dans les azotates neutres l'oxigène de l'acide est quintuple de celui de la base. Il existe des azotates basiques qui contiennent 2, 3 et 6 fois plus de base que les azotates neutres. On ne connaît jusqu'à présent aucun azotate acide. Les azotates restent neutres en cristallisant dans l'acide azotique le plus concentré.

AZOTITES.

Ces sels traités par l'acide sulfurique faible dégagent immédiatement des vapeurs rutilantes.

Tous les azotites sont solubles dans l'eau, et décomposables par la chaleur.

Le mélange d'azotite et d'acide chlorhydrique ne dissout pas l'or.

Les azotites activent la combustion du charbon, mais à un moindre degré que les azotates.

Leurs dissolutions se transforment en azotates par une ébullition prolongée avec l'eau, et laissent dégager du bi-oxide d'azote.

On ne connaît pas d'azotite acide. Les azotites basiques contiennent 2, 3, 4 et 6 fois plus de base que les azotites neutres; ces derniers ont pour formule : MO,AzO^3.

CHLORATES.

Tous les chlorates sont solubles dans l'eau, et décomposables par la chaleur. Les chlorates de la première et de la deuxième section donnent de l'oxigène et un résidu de chlorure; les autres dégagent de l'oxigène, du chlore, et laissent un résidu d'oxide ou d'oxichlorure.

Les chlorates, et principalement le chlorate de potasse, sont des oxidants énergiques. Ils forment avec les matières combustibles, telles que les résines, le soufre, le charbon, le phosphore, des poudres qui fulminent par le choc ou par la chaleur.

L'acide sulfurique concentré décompose les chlorates en acide perchlorique et en oxide de chlore (acide hypochlorique), dont l'odeur et la couleur jaune rougeâtre sont caractéristiques.

Les chlorates ne précipitent pas les sels d'argent, parce que le chlorate d'argent est soluble; mais par la calcination, ils se changent en chlorures qui précipitent alors l'azotate d'argent.

Les chlorates sont décomposés par l'iode, surtout en présence d'une petite quantité d'acide azotique, et transformés en iodates.

Dans les chlorates neutres, l'oxigène de l'acide est à l'oxigène de la base comme 5 : 1.

PERCHLORATES.

Les perchlorates se comportent avec le charbon et les corps combustibles comme les chlorates, mais on les distingue de ces derniers sels en ce qu'ils ne se colorent ni par l'acide sulfurique concentré, ni par l'acide chlorhydrique.

Ils se décomposent à une température plus élevée que les chlorates, et dégagent plus d'oxigène.

$$\underbrace{KO,ClO^7}_{\text{Perchlorate de potasse.}} = KCl + O^8.$$

$$\underbrace{KO,ClO^5}_{\text{Chlorate de potasse.}} = KCl + O^6.$$

Les perchlorates sont en général solubles dans l'eau, et la plupart sont déliquescents et solubles dans l'alcool. Le perchlorate de potasse est cependant à peine soluble : aussi l'acide perchlorique précipite les sels de potasse et sert à les caractériser.

HYPOCHLORITES.

Ces sels ont l'odeur et la saveur de l'acide hypochloreux. Ils blanchissent les couleurs végétales.

On les considère comme des oxidants très énergiques. Mis en contact avec le sulfure de plomb, ils le font passer rapidement à l'état de sulfate. Leurs réactions oxidantes ou chlorurantes s'exercent surtout quand on les a décomposés par un acide.

Les hyperchlorites ont peu de stabilité.

L'ébullition dans l'eau, la concentration de leur dissolution, l'exposition à la lumière, tendent à les transformer en chlorures et en chlorates.

Les seuls hypochlorites qui aient été étudiés sont ceux de potasse, de soude et de chaux. (Voyez *Chlorure de chaux*.)

Leurs dissolutions forment dans les sels de manganèse et de plomb des précipités de bi-oxide de manganèse et d'acide plombique.

BROMATES.

Ces sels ont été peu examinés.

Ils se comportent avec les corps combustibles comme les chlorates, auxquels ils correspondent par leur composition (MO,BrO^5).

Chauffés avec l'acide sulfurique, même très étendu, ils se décomposent; le brome et l'oxigène se séparent complétement, tandis que l'acide sulfurique s'unit à leur base. La chaleur décompose les bromates alcalins et terreux, en oxigène et en bromures.

IODATES.

Les iodates sont tous décomposés par la chaleur; plusieurs laissent dégager de l'oxigène et des vapeurs d'iode; d'autres, comme les iodates de potasse, de soude et de chaux, dégagent seulement de l'oxigène et laissent un résidu d'iodure.

Les acides sulfureux et sulfhydrique s'emparent de leur oxigène et mettent l'iode en liberté.

Les iodates projetés sur des charbons rouges en activent la combustion, mais avec moins de vivacité que les chlorates.

PERIODATES.

Les periodates sont à peine connus. Le periodate de soude basique est peu soluble.

La chaleur les décompose comme les iodates; elle en dégage plus d'oxigène :

$$\underbrace{KO,IO^7}_{\text{Periodate de potasse.}} = KI + O^8.$$

$$\underbrace{KO,IO^5}_{\text{Iodate de potasse.}} = KI + O^6.$$

SULFATES.

Les sulfates sont solubles dans l'eau, à l'exception de ceux de barite et de plomb : les sulfates de strontiane et de chaux sont très peu solubles.

Tous les sulfates, excepté les sulfates alcalins, le sulfate de magnésie, et le sulfate de plomb, sont décomposés par la chaleur, laissent dégager de l'acide sulfureux et de l'oxigène : il se forme quelquefois dans cette décomposition une certaine quantité d'acide sulfurique anhydre : la base des sulfates devenue libre, éprouve les mêmes modifications que si on la chauffait avec l'oxigène : tantôt elle reste sans altérer, tantôt elle se suroxide. Les sulfates de mercure, d'argent, de palladium, laissent un résidu métallique, quand on les chauffe.

Tous les sulfates sont décomposés par le charbon : ceux des deux premières sections, à l'exception des sulfates de magnésie et d'alumine, donnent des monosulfures lorsqu'on les chauffe à une température blanche, et des polysulfures mêlés à des oxides, si on les calcine à une température d'un rouge sombre.

Les sulfates des quatre dernières sections, chauffés avec du charbon, donnent souvent de l'acide carbonique, de l'oxide de carbone, de l'acide sulfureux, du sulfure de carbone, un sulfure métallique, et quelquefois même le métal libre.

Si on ajoute de la potasse ou de la soude au mélange de sulfate métallique et de charbon, les alcalis enlèvent l'acide sulfurique au sulfate; et après la calcination le sulfate se trouve réduit à l'état de sulfure alcalin; ces derniers composés étant plus faciles à reconnaître que les sulfates métalliques insolubles, on fait intervenir souvent les alcalis ou leurs carbonates pour reconnaître la présence des sulfates. Toutefois on doit se rappeler que la propriété de former des sulfates avec les alcalis et le charbon appartient à tous les sels formés par l'union des bases avec les divers oxacides du soufre.

Les sulfates solubles sont surtout caractérisées par la propriété de former dans les dissolutions étendues des sels de barite, un précipité blanc de sulfate de barite qui est insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et chlorhydrique.

L'acide sulfurique peut transformer les sulfates neutres en sels acides qui contiennent deux fois, trois fois et six fois autant de base que les sulfates neutres.

SULFITES.

Les sulfites ont une saveur sulfureuse particulière et caractéristique.

Les sulfites solubles, et particulièrement les sulfites alcalins, absorbent l'oxigène de l'air, et se changent en sulfates. La chaleur convertit les sulfites alcalins en sulfates et en sulfures ; elle chasse l'acide sulfureux des sulfites des quatre dernières sections.

Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent les sulfites et en dégagent de l'acide sulfureux, sans former de dépôt de soufre. Cette décomposition est accompagnée d'une vive effervescence, lorsque les liqueurs sont concentrées.

L'acide azotique change les sulfites en sulfates, en produisant des vapeurs nitreuses. Le chlore les sulfatise aussi en déterminant la composition de l'eau dont l'oxigène s'unit à l'acide sulfureux :

$$KO,SO^2 + Cl + HO = KO,SO^3 + HCl.$$

Les sulfites les mieux connus sont les sulfites neutres (MO,SO^2) et les bisulfites ($MO,2SO^2$).

HYPOSULFITES (1).

Les hyposulfites sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Les sulfites alcalins laissent pour résidu un mélange de sulfate et de polysulfure.

Les acides, et particulièrement les acides chlorhydrique et sulfurique, les décomposent, en dégagent de l'acide sulfureux et produisent, soit immédiatement, soit après quelques instants, un dépôt de soufre. Cette propriété est une des plus caractéristiques.

Le chlore et les hypochlorites font passer à l'état d'acide sulfurique tout le soufre contenu dans les hyposulfites. L'iode et les persels de fer les transforment en tétrathionates. Ces deux dernières réactions sont représentées par les formules suivantes :

$$1^\circ\ 2(NaO,S^2O^2) + I = NaI + NaO,S^4O^5 ;$$
$$2^\circ\ Fe^2Cl^3 + 2(NaO,S^2O^2) = NaO,S^4O^5 + NaCl + 2FeCl.$$

Les pentathionates (MO,S^5O^5) dont l'acide est isomérique avec l'acide hyposulfureux S^2O^2, n'exercent aucune action sur l'iode, ce qui permet de distinguer facilement les hyposulfites des pentathionates ; une dissolution alcoolique d'iode est subitement décolorée par les hyposulfites.

Le chlorure d'argent se dissout dans les hyposulfites alcalins avec la même facilité que dans l'ammoniaque ; il se produit un hyposulfite double, qui a une saveur sucrée très prononcée, bientôt suivie de la saveur métallique et styptique des sels d'argent.

(1) Nous donnons ici avec détail les caractères génériques des hyposulfites et des sels appartenant à la série thionique, parce que ces sels pris isolément présentent peu d'intérêt et seront examinés d'une manière succincte.

dans une quantité d'eau assez considérable pour que l'acide carbonique reste alors en dissolution. Le dégagement d'acide carbonique ne se constate pas non plus, lorsqu'on ajoute dans une dissolution d'un carbonate alcalin, une quantité d'acide qui ne sature que la moitié de la base ; il se produit alors un bicarbonate.

Les carbonates sont décomposés à une température élevée par la vapeur de phosphore ; il se forme des phosphates et le carbone est mis à nu.

Dans les carbonates neutres, le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base est de 2 : 1. Leur formule générale est MO,CO^2. Il existe des carbonates acides et des carbonates basiques.

Les bicarbonates se distinguent facilement des carbonates neutres ; ces derniers sels, en effet, précipitent les sels de magnésie, tandis que les bicarbonates n'y forment pas de précipité.

Les carbonates solubles précipitent la plupart des dissolutions métalliques.

PHOSPHATES.

Les phosphates peuvent être représentés par les formules suivantes :

$(MO)^3,PhO^5$	phosphates basiques ;
$(MO)^2,HO,PhO^5$	phosphates neutres.
$MO,(HO)^2,PhO^5$	phosphates acides.

Les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres phosphates ne s'y dissolvent qu'à la faveur d'un acide. Aussi, les phosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque, forment-ils avec les sels de barite, de chaux et de plomb, des précipités qu'on distingue facilement des sulfates, parce qu'ils sont solubles dans les acides chlorhydrique et azotique.

Les bi-phosphates terreux donnent du phosphore lorsqu'on les chauffe à une haute température avec du charbon. Les phosphates neutres ou basiques portés à une chaleur rouge avec un mélange de charbon et d'acide borique donnent également du phosphore.

Les phosphates formés par des oxides réductibles, sont les seuls qui soient décomposés par la chaleur ; tous les autres résistent à l'action de la température la plus élevée.

Les phosphates bien desséchés, chauffés dans un petit tube de verre avec du potassium, se transforment en phosphure alcalin, qui possède la propriété caractéristique de produire avec l'eau du gaz hydrogène phosphoré, bien reconnaissable à son inflammabilité et à son odeur alliacée.

Les phosphates basiques $(MO)^3,PhO^5$ forment avec l'azotate d'argent un précipité d'un jaune serin : $(AgO)^3,PhO^5$. La liqueur reste neutre après la précipitation.

Les phosphates neutres $(MO)^2,HO,PhO^5$ produisent aussi un précipité

jaune avec l'azotate d'argent ; mais la liqueur qui surnage contient de l'acide azotique libre et rougit le tournesol.

Les phosphates précipitent l'azotate de plomb, et forment un phosphate de plomb se fondant au chalumeau en un bouton qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse cristalline.

Les phosphates des quatre dernières sections qui sont insolubles peuvent être convertis en phosphates alcalins par une ébullition avec du carbonate de potasse ou de soude ; en neutralisant ensuite la liqueur avec un acide, on peut, au moyen des réactifs, reconnaître le phosphate alcalin.

La chaleur fait éprouver aux phosphates alcalins des modifications qui ont été examinées à l'article *acide phosphorique*.

PHOSPHITES.

Tous les phosphites, excepté ceux de potasse et de soude, sont insolubles ou très légèrement solubles.

Projetés sur des charbons ardents, ils donnent une flamme jaunâtre.

L'acide azotique les convertit en phosphates en dégageant des vapeurs rutilantes.

Tous sont décomposés par la chaleur ; ils laissent un résidu de phosphate en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène gazeux, ou à du phosphore et à de l'hydrogène.

Les phosphites réduisent avec facilité les sels d'or, d'argent et de mercure, surtout en présence des acides.

Les phosphites solubles forment un précipité dans l'eau de chaux et l'eau de barite.

HYPOPHOSPHITES.

Ces sels ont une grande analogie avec les phosphites. Ils réduisent comme eux et même avec plus de facilité encore, les sels d'or, de mercure et d'argent ; ils dégagent de l'hydrogène phosphoré par la chaleur et communiquent à la flamme une teinte jaune.

On les distingue des phosphites par leur grande solubilité dans l'eau.

Les hypophosphites sont attaqués rapidement par le chlore qui les transforme, sous l'influence de l'eau, en phosphates ; l'acide azotique les change aussi en phosphates en produisant d'abondantes vapeurs rutilantes.

dans une quantité d'eau assez considérable pour que l'acide carbonique reste alors en dissolution. Le dégagement d'acide carbonique ne se constate pas non plus, lorsqu'on ajoute dans une dissolution d'un carbonate alcalin, une quantité d'acide qui ne sature que la moitié de la base ; il se produit alors un bicarbonate.

Les carbonates sont décomposés à une température élevée par la vapeur de phosphore; il se forme des phosphates et le carbone est mis à nu.

Dans les carbonates neutres, le rapport de l'oxigène de l'acide à l'oxigène de la base est de 2 : 1. Leur formule générale est MO,CO^2. Il existe des carbonates acides et des carbonates basiques.

Les bicarbonates se distinguent facilement des carbonates neutres; ces derniers sels, en effet, précipitent les sels de magnésie, tandis que les bicarbonates n'y forment pas de précipité.

Les carbonates solubles précipitent la plupart des dissolutions métalliques.

PHOSPHATES.

Les phosphates peuvent être représentés par les formules suivantes :

$(MO)^3,PhO^5$	phosphates basiques ;
$(MO)^2,HO,PhO^5$	phosphates neutres.
$MO,(HO)^2,PhO^5$	phosphates acides.

Les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres phosphates ne s'y dissolvent qu'à la faveur d'un acide. Aussi, les phosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque, forment-ils avec les sels de barite, de chaux et de plomb, des précipités qu'on distingue facilement des sulfates, parce qu'ils sont solubles dans les acides chlorhydrique et azotique.

Les bi-phosphates terreux donnent du phosphore lorsqu'on les chauffe à une haute température avec du charbon. Les phosphates neutres ou basiques portés à une chaleur rouge avec un mélange de charbon et d'acide borique donnent également du phosphore.

Les phosphates formés par des oxides réductibles, sont les seuls qui soient décomposés par la chaleur ; tous les autres résistent à l'action de la température la plus élevée.

Les phosphates bien desséchés, chauffés dans un petit tube de verre avec du potassium, se transforment en phosphure alcalin, qui possède la propriété caractéristique de produire avec l'eau du gaz hydrogène phosphoré, bien reconnaissable à son inflammabilité et à son odeur alliacée.

Les phosphates basiques $(MO)^3,PhO^5$ forment avec l'azotate d'argent un précipité d'un jaune serin : $(AgO)^3,PhO^5$. La liqueur reste neutre après la précipitation.

Les phosphates neutres $(MO)^2,HO,PhO^5$ produisent aussi un précipité

jaune avec l'azotate d'argent ; mais la liqueur qui surnage contient de l'acide azotique libre et rougit le tournesol.

Les phosphates précipitent l'azotate de plomb, et forment un phosphate de plomb se fondant au chalumeau en un bouton qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse cristalline.

Les phosphates des quatre dernières sections qui sont insolubles peuvent être convertis en phosphates alcalins par une ébullition avec du carbonate de potasse ou de soude ; en neutralisant ensuite la liqueur avec un acide, on peut, au moyen des réactifs, reconnaître le phosphate alcalin.

La chaleur fait éprouver aux phosphates alcalins des modifications qui ont été examinées à l'article *acide phosphorique*.

PHOSPHITES.

Tous les phosphites, excepté ceux de potasse et de soude, sont insolubles ou très légèrement solubles.

Projetés sur des charbons ardents, ils donnent une flamme jaunâtre.

L'acide azotique les convertit en phosphates en dégageant des vapeurs rutilantes.

Tous sont décomposés par la chaleur ; ils laissent un résidu de phosphate en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène gazeux, ou à du phosphore et à de l'hydrogène.

Les phosphites réduisent avec facilité les sels d'or, d'argent et de mercure, surtout en présence des acides.

Les phosphites solubles forment un précipité dans l'eau de chaux et l'eau de barite.

HYPOPHOSPHITES.

Ces sels ont une grande analogie avec les phosphites. Ils réduisent comme eux et même avec plus de facilité encore, les sels d'or, de mercure et d'argent ; ils dégagent de l'hydrogène phosphoré par la chaleur et communiquent à la flamme une teinte jaune.

On les distingue des phosphites par leur grande solubilité dans l'eau.

Les hypophosphites sont attaqués rapidement par le chlore qui les transforme, sous l'influence de l'eau, en phosphates ; l'acide azotique les change aussi en phosphates en produisant d'abondantes vapeurs rutilantes.

ARSÉNIATES.

Les arséniates neutres sont insolubles, à l'exception des arséniates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque.

Les arséniates insolubles se dissolvent dans les acides chlorhydrique et azotique. Les arséniates solubles, ou ceux qui ont été dissous par l'acide azotique, donnent avec les sels de plomb un précipité qui fond au chalumeau, et se décompose ensuite par la chaleur en répandant une odeur très forte d'arsenic.

Les arséniates forment avec l'azotate d'argent un précipité rouge brique. Ils donnent dans l'appareil de Marsh des taches brillantes d'arsenic métallique.

Chauffés avec de l'acide borique et du charbon, dans un tube de verre, ils produisent un sublimé d'arsenic.

L'arséniate de plomb est de tous les arséniates celui qui exige le plus d'acide azotique pour se dissoudre. On profite de cette propriété pour constater la présence d'un arséniate dans un composé insoluble; on le dissout dans l'acide azotique, et l'on verse de l'acétate de plomb dans la liqueur; il se forme un précipité d'arséniate de plomb que l'on reconnaît facilement en le chauffant avec du charbon qui dégage de l'arsenic, reconnaissable à son odeur alliacée.

L'acide sulfhydrique précipite en jaune les dissolutions étendues des arséniates dans les acides. Cette précipitation se fait ordinairement avec lenteur.

Les arséniates présentent une grande analogie avec les phosphates; ces deux classes de sels sont isomorphes, comme l'a démontré M. Mitscherlich; les phosphates et les arséniates correspondants paraissent contenir la même quantité d'eau de cristallisation : toutefois, il est plus facile de séparer l'arsenic des arséniates que le phosphore des phosphates.

L'acide arsénique s'unit avec les bases dans les mêmes rapports que l'acide phosphorique.

ARSÉNITES.

On constate la présence de l'arsenic dans les arsénites en les chauffant avec du charbon, ou en les décomposant par un acide dans l'appareil de Marsh.

Leur dissolution concentrée donne sous l'influence des acides un dépôt cristallin d'acide arsénieux; l'azotate d'argent les précipite en jaune clair, et le sulfate de cuivre en vert : pour former ces deux précipités, on doit opérer dans des liqueurs qui ne contiennent pas d'acide libre, attendu que les arsénites de cuivre et d'argent sont solubles dans les acides.

Les arsénites traités par un excès d'acide chlorhydrique forment pres-

que instantanément avec l'acide sulfhydrique un précipité d'un beau jaune (AsS^3) soluble dans l'ammoniaque.

BORATES.

Les borates alcalins sont solubles dans l'eau, leur dissolution présente toujours une réaction alcaline; les autres borates sont insolubles ou à peine solubles dans l'eau.

L'hydrogène, le carbone, le soufre et le phosphore sont sans action sur l'acide borique libre ou combiné avec les bases énergiques; mais ils peuvent décomposer un grand nombre de borates des dernières sections, en agissant sur leur oxides, et les réduisant à l'état métallique.

Les borates résistent en général à de hautes températures, et donnent en fondant une masse vitreuse transparente. Cependant comme l'acide borique est volatil au rouge blanc, les borates peuvent perdre leur acide lorsqu'on les expose pendant longtemps à une température très élevée.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, décomposent les borates en présence de l'eau, et en éliminent l'acide borique; ce dernier acide communique à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme verte. Par la voie sèche l'acide borique décompose les azotates, les sulfates, les phosphates même, et tous les sels formés par des acides plus volatils que lui.

Les borates mêlés avec du spathfluor, et chauffés avec plusieurs fois leur poids d'acide sulfurique monohydraté, laissent dégager du fluorure de bore, reconnaissable facilement aux épaisses fumées blanches qu'il répand à l'air, et à la propriété qu'il possède de carboniser le papier.

L'acide borique s'unit en un très grand nombre de proportions avec les bases: on considère comme neutres les borates dans lesquels l'oxigène de la base est à l'oxigène de l'acide comme 1 : 6.

SILICATES.

Les silicates alcalins avec excès de base sont les seuls silicates solubles dans l'eau.

Tous les silicates insolubles sont attaqués et décomposés complétement lorsqu'on les fond avec 3 ou 4 fois leur poids de potasse ou de soude caustique dans un creuset d'argent. Le résidu traité par un acide, évaporé à siccité et chauffé à 150 ou 200°, laisse de la silice insoluble, facile à reconnaître.

L'acide silicique étant fixe, les silicates dont les bases sont irréductibles par la chaleur, supportent une température très élevée sans se décomposer; la chaleur les fait en général entrer en fusion; on a remarqué que les silicates contenant plusieurs bases étaient toujours plus fusibles que les silicates simples.

Les silicates chauffés dans un vase plomb ou mieux de platine, avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de spathfluor pur, dégagent du fluorure de silicium qui, en présence de l'eau, donne un dépôt de silice gélatineuse.

L'acide silicique se combine avec les bases en un très grand nombre de proportions, surtout par la voie sèche. On considère, en général, comme des silicates neutres, ceux dans lesquels l'oxigène de l'acide silicique est triple de l'oxigène de la base.

FIN DU PREMIER VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES.

PRÉFACE. I

NOTIONS PRÉLIMINAIRES. I

NOMENCLATURE. IV

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES. XI

Loi de Wenzel. XI

Loi de Richter. XIV

Observations de Bergmann relatives aux équivalents. XVI

Loi de M. Berzelius. XVI

Loi de Dalton. XVII

Expériences de Wollaston XVII

Loi de M. Gay-Lussac. XVII

Loi de Dulong et Petit. XVIII

Tableau des chaleurs spécifiques, d'après M. Regnault XXI

Loi de l'isomorphisme. XXIII

Généralités sur la détermination des équivalents des corps simples. . XXIV

Équivalent de l'hydrogène XXXII

Équivalent du carbone XXXIII

Équivalent de l'azote XXXIV

Équivalents du chlore, du potassium et de l'argent. XXXIV

Équivalents du brome et de l'iode. XXXVI

Équivalents du sodium, du barium, du strontium, du phosphore et de l'arsenic. XXXVI

Équivalent du soufre. XXXVII

Équivalent du mercure XXXVIII

Équivalent du cuivre. XXXVIII

Équivalent du fer. XXXVIII

Équivalent du zinc. XXXVIII

Équivalent du calcium XXXIX

Équivalent du chrome. XXXIX

Équivalent du plomb XL

Équivalent de l'or. XL

Hypothèse de Prout sur les équivalents considérés comme des multiples de l'équivalent de l'hydrogène. XLI

Tableau des équivalents. XLV

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE. XLVIII

Cristallisation par fusion. XLVIII

Cristallisation par volatilisation. XLIX

Cristallisation par dissolution. XLIX

Premier système cristallin LI
Combinaisons des formes simples. LIII
Formes hémiédriques. LIV
Deuxième système. LV
Troisième système. LVIII
Quatrième système. LX
Cinquième système. LXIII
Sixième système LXIV
Remarques générales sur les caractères des divers systèmes cristallins. LXV
Dimorphisme ou Polymorphisme. LXV
Variations des formes secondaires. LXVI
Goniomètre de Wollaston. LXVII

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE GÉOLOGIE. LXIX
Des roches. LXX
Laves. LXXIV
Roches arénacées LXXIV
Terrains sédimentaires. LXXVI
Alluvions LXXIX
Terrains tertiaires. LXXIX
Terrains secondaires. LXXX
Terrains de transition. LXXXI
Terrains primitifs. LXXXI
Terrains ignés. LXXXI
Roches métamorphiques. LXXXIII
Chaleur centrale, soulèvements. LXXXV
Mode de gisement des minéraux. LXXXVII

NOTATION CHIMIQUE LXXXIX

MÉTALLOÏDES.

Oxigène. 1
Hydrogène 4
Azote. 9
Chlore 11
Brome 16
Iode. 18
Fluor. 20
Soufre. 20
Selenium. 25
Tellure 26
Phosphore. 27
Carbone. 34
Diamant 34
Graphite ou plombagine. 36
Anthracite 37
Noir de fumée. 38

Charbon métallique 39
Coke 39
Charbon de bois 40
Charbon animal 48
Arsenic 49
Bore 50
Silicium 50

AIR ATMOSPHÉRIQUE 51
Analyse de l'air par le procédé de Lavoisier 51
Analyse de l'air par le phosphore 53
Analyse de l'air par le cuivre et l'acide sulfurique 54
Analyse de l'air par l'hydrogène, Eudiométrie 54
Analyse de l'air par le procédé de M. Brunner 57
Analyse de l'air par le procédé de MM. Dumas et Boussingault 58
Dosage de l'eau contenue dans l'air 59
Dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air 60
Existence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air 60
Composition de l'air 61
Analyse de l'air confiné 68
L'air atmosphérique est-il un mélange ou une combinaison? 71
Phénomènes de combustion dans l'air 72
Chalumeau 75

EAU 77
Analyse et synthèse de l'eau 77
Eau solide 80
Eau liquide 82
Eau à l'état de vapeur 83
Tableau indiquant le poids de la vapeur d'eau contenue dans un mètre cube d'air saturé à différentes températures 84
Tableau des forces élastiques de la vapeur d'eau de — 10 à + 35°, d'après M. Regnault 85
Propriétés chimiques de l'eau 86
État de l'eau à la surface de la terre 86
Stalactites, incrustations et dépôts dans les chaudières 88
Air dissous dans l'eau 88
Distillation de l'eau 90
Essai de l'eau distillée 91
Composition des eaux de mer, de la Seine, d'Arcueil, du puits de Grenelle, du canal de l'Ourcq, des différentes eaux qui se rendent à Paris, de la Moselle, des sources de Vichy, de Plombières, des Eaux-Bonnes, de Saint-Sauveur 91

GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRACIDES 98
Acide chlorhydrique 101
Acide bromhydrique 107
Acide iodhydrique 110

Acide fluorhydrique. 112
Acide sulfhydrique. 115
Sulfhydrométrie. 117
Acide sélénhydrique. 119
Acide tellurhydrique. 120

COMBINAISONS DE L'OXIGÈNE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Acide azotique. 121
Eau régale. 124
Acide hypo-azotique. 132
Acide azoteux. 134
Deutoxide d'azote. 135
Protoxide d'azote. 137
Acide chlorique. 140
Acide perchlorique. 141
Acide chloreux. 143
Acide chlorochlorique. 144
Acide chloroperchlorique 144
Acide hypochlorique. 144
Acide hypochloreux. 146
Acide bromique. 149
Acide hypobromeux. 149
Acide iodique. 150
Acide hepta-iodique. 151
Acide sulfureux. 153
Acide chlorosulfurique. 153
Acide azoto-sulfurique (cristaux des chambres de plomb). 154
Acide sulfurique anhydre. 158
Acide sulfurique de Nordhausen. 160
Acide sulfurique mono-hydraté. 161
Acide sulfurique bi-hydraté. 163
Acide sulfurique tri-hydraté. 163
Fabrication de l'acide sulfurique. 164
Purification de l'acide sulfurique. 169
Acide hyposulfureux. 171
Série thionique. 171
Acide dithionique ou hyposulfurique. 172
Acide trithionique. 173
Acide tétrathionique. 174
Acide pentathionique. 174
Oxide de sélénium. 175
Acide sélénieux. 175
Acide sélénique. 175
Acide tellureux. 176
Acide tellurique. 176
Acide phosphorique anhydre. 177

Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique. 178
Acide métaphosphorique. 180
Acide pyrophosphorique. 181
Acide phosphorique tri-hydraté. 181
Acide phosphoreux. 183
Acide phosphatique ou hypophosphorique. 184
Acide hypophosphoreux. 185
Oxide rouge de phosphore. 186
Oxide jaune de phosphore. 186
Oxide de carbone. 187
Acide chloroxicarbonique. 188
Acide carbonique. 190
Acide carbonique gazeux. 191
Préparation de l'eau de Seltz artificielle. 192
Acide carbonique liquide. 194
Acide carbonique solide. 196
Acide rhodizonique. 199
Acide croconique. 200
Acide mellitique. 201
Oxide d'arsenic. 202
Acide arsénieux. 202
Acide arsénique. 205
Recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnements: appareil de Marsh. 206
Acide borique. 212
Silice. 216
Silice hydratée. 217
Hydrophane artificielle. 218
Opale. 218
Cristal de roche. 219
Quartz coloré. 219
Agates. 219
Pierre à feu. 220
Tripoli. 220
Quartz résinite. 220
Hyalite. 220
Silex meulière 221
Jaspe. 221
Grès 221

COMBINAISONS NEUTRES DE L'HYDROGÈNE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Eau oxigénée. 222
Bisulfure d'hydrogène. 227
Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène. 229
Phosphure d'hydrogène liquide. 230

Phosphure d'hydrogène solide. 231
Phosphure d'hydrogène gazeux. 232
Hydrogène protocarboné. 237
Hydrogène bicarboné. 240
Bicarbure d'hydrogène 242
Éclairage au gaz. 243
Hydrogène arsénié. 247

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Chlorure d'azote. 249
Iodure d'azote. 250
Azoture de soufre. 251
Azoture de phosphore. 251
Phospham 252

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Chlorure d'iode. 252
Protochlorure de soufre. 253
Bichlorure de soufre. 253
Chlorure de soufre intermédiaire. 254
Protochlorure de phosphore. 255
Perchlorure de phosphore. 256
Chloroxide de phosphore. 257
Chlorosulfure de phosphore. 257
Chloroxidure de phosphore. 257
Chlorures de carbone. 258
Sesquichlorure de carbone. 258
Protochlorure de carbone (chloréthose). 259
Bromure de chloréthose. 260
Sous-chlorure de carbone. 261
Perchlorure de carbone. 261
Chlorure de carbone dérivé de la naphtaline. 262
Chlorure d'arsenic. 262
Chlorure de bore. 263
Chlorure de silicium. 263
Bromure de silicium. 264

COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Fluorure de bore. 264
Acide fluoborique. 265
Acide hydrofluoborique. 266
Fluorure de silicium. 266
Acide hydrofluosilicique. 267

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Sulfures de phosphore. 267
Sous-sulfure de phosphore. 268

Protosulfure de phosphore. 268
États isomériques du sous-sulfure et du protosulfure de phosphore. . . 269
Trisulfure de phosphore. 269
Pentasulfure de phosphore. 270
Persulfure de phosphore. 270
Sulfure de carbone. 270
Combinaisons du soufre avec l'arsenic. 273
Sous-sulfure d'arsenic. 273
Bisulfure d'arsenic (réalgar). 273
Trisulfure d'arsenic (orpiment). 273
Pentasulfure d'arsenic. 274
Persulfure d'arsenic. 274

CYANOGÈNE 275
Paracyanogène. 278
Acide cyanhydrique. 278
Acide cyanique. 281
Acide cyanurique insoluble ou cyamélide. 281
Acide fulminique. 282
Acide cyanurique. 283
Chlorure de cyanogène gazeux. 284
Chlorure de cyanogène liquide. 284
Chlorure de cyanogène solide. 284
Bromure de cyanogène. 285
Iodure de cyanogène. 285

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX. 286
Densité des principaux métaux. 286
Ordre de fusibilité des principaux métaux. 288
Classification des métaux. 289

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXIDES. 290
Tableau représentant tous les oxides classés en oxides métalliques basiques, acides métalliques, oxides métalliques indifférents, et oxides métalliques salins. 291
Action des métalloïdes et des métaux sur les oxides. 293
Préparation des oxides. 296

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS. 297
Phénomènes de la saturation. 298
Considérations générales sur les réactifs colorés. 298
Lois relatives à la composition des sels. 301
Action de la chaleur sur les sels. 302
Action de l'électricité sur les sels. 303
Loi de M. Faraday sur les décompositions électrochimiques. 303
Procédés de M. Becquerel pour obtenir un grand nombre de corps cristallisés. 304
Action des métaux sur les sels. 316
Action de l'eau sur les sels. 316

Les silicates chauffés dans un vase plomb ou mieux de platine, avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de spathfluor pur, dégagent du fluorure de silicium qui, en présence de l'eau, donne un dépôt de silice gélatineuse.

L'acide silicique se combine avec les bases en un très grand nombre de proportions, surtout par la voie sèche. On considère, en général, comme des silicates neutres, ceux dans lesquels l'oxigène de l'acide silicique est triple de l'oxigène de la base.

FIN DU PREMIER VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES.

PRÉFACE. I

NOTIONS PRÉLIMINAIRES. I

NOMENCLATURE. IV

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES. XI

Loi de Wenzel. XI

Loi de Richter. XIV

Observations de Bergmann relatives aux équivalents. XVI

Loi de M. Berzelius. XVI

Loi de Dalton. XVII

Expériences de Wollaston XVII

Loi de M. Gay-Lussac. XVII

Loi de Dulong et Petit. XVIII

Tableau des chaleurs spécifiques, d'après M. Regnault XXI

Loi de l'isomorphisme. XXIII

Généralités sur la détermination des équivalents des corps simples. . XXIV

Équivalent de l'hydrogène XXXII

Équivalent du carbone XXXIII

Équivalent de l'azote XXXIV

Équivalents du chlore, du potassium et de l'argent. XXXIV

Équivalents du brome et de l'iode. XXXVI

Équivalents du sodium, du barium, du strontium, du phosphore et de l'arsenic. XXXVI

Équivalent du soufre. XXXVII

Équivalent du mercure XXXVIII

Équivalent du cuivre. XXXVIII

Équivalent du fer. XXXVIII

Équivalent du zinc. XXXVIII

Équivalent du calcium XXXIX

Équivalent du chrome. XXXIX

Équivalent du plomb. XL

Équivalent de l'or. XL

Hypothèse de Prout sur les équivalents considérés comme des multiples de l'équivalent de l'hydrogène. XLI

Tableau des équivalents. XLV

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE. XLVIII

Cristallisation par fusion. XLVIII

Cristallisation par volatilisation. XLIX

Cristallisation par dissolution. XLIX

Premier système cristallin LI
Combinaisons des formes simples. LIII
Formes hémiédriques. LIV
Deuxième système. LV
Troisième système. LVIII
Quatrième système. LX
Cinquième système. LXIII
Sixième système LXIV
Remarques générales sur les caractères des divers systèmes cristallins. LXV
Dimorphisme ou Polymorphisme. LXV
Variations des formes secondaires. LXVI
Goniomètre de Wollaston. LXVII

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE GÉOLOGIE. LXIX
Des roches. LXX
Laves. LXXIV
Roches arénacées LXXIV
Terrains sédimentaires. LXXVI
Alluvions LXXIX
Terrains tertiaires. LXXIX
Terrains secondaires. LXXX
Terrains de transition. LXXXI
Terrains primitifs. LXXXI
Terrains ignés. LXXXII
Roches métamorphiques. LXXXIII
Chaleur centrale, soulèvements. LXXXV
Mode de gisement des minéraux. LXXXVII

NOTATION CHIMIQUE LXXXIX

MÉTALLOÏDES.

Oxigène. 1
Hydrogène 4
Azote. 9
Chlore 11
Brome 16
Iode. 18
Fluor. 20
Soufre. 20
Selenium. 25
Tellure 26
Phosphore. 27
Carbone. 34
Diamant 34
Graphite ou plombagine. 36
Anthracite 37
Noir de fumée. 38

Charbon métallique 39
Coke 39
Charbon de bois 40
Charbon animal 48
Arsenic 49
Bore 50
Silicium 50

AIR ATMOSPHÉRIQUE 51
Analyse de l'air par le procédé de Lavoisier 51
Analyse de l'air par le phosphore 53
Analyse de l'air par le cuivre et l'acide sulfurique 54
Analyse de l'air par l'hydrogène, Eudiométrie 54
Analyse de l'air par le procédé de M. Brunner 57
Analyse de l'air par le procédé de MM. Dumas et Boussingault 58
Dosage de l'eau contenue dans l'air 59
Dosage de l'acide carbonique contenu dans l'air 60
Existence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air 60
Composition de l'air 61
Analyse de l'air confiné 68
L'air atmosphérique est-il un mélange ou une combinaison? 71
Phénomènes de combustion dans l'air 72
Chalumeau 75

EAU 77
Analyse et synthèse de l'eau 77
Eau solide 80
Eau liquide 82
Eau à l'état de vapeur 83
Tableau indiquant le poids de la vapeur d'eau contenue dans un mètre cube d'air saturé à différentes températures 84
Tableau des forces élastiques de la vapeur d'eau de — 10 à + 35°, d'après M. Regnault 85
Propriétés chimiques de l'eau 86
État de l'eau à la surface de la terre 86
Stalactites, incrustations et dépôts dans les chaudières 88
Air dissous dans l'eau 88
Distillation de l'eau 90
Essai de l'eau distillée 91
Composition des eaux de mer, de la Seine, d'Arcueil, du puits de Grenelle, du canal de l'Ourcq, des différentes eaux qui se rendent à Paris, de la Moselle, des sources de Vichy, de Plombières, des Eaux-Bonnes, de Saint-Sauveur 91

GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRACIDES 98
Acide chlorhydrique 101
Acide bromhydrique 107
Acide iodhydrique 110

Acide fluorhydrique. 112
Acide sulfhydrique. 115
Sulfhydrométrie. 117
Acide sélénhydrique. 119
Acide tellurhydrique. 120

COMBINAISONS DE L'OXIGÈNE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Acide azotique. 121
Eau régale. 124
Acide hypo-azotique. 132
Acide azoteux. 134
Deutoxide d'azote. 135
Protoxide d'azote. 137
Acide chlorique. 140
Acide perchlorique. 141
Acide chloreux. 143
Acide chlorochlorique. 144
Acide chloroperchlorique 144
Acide hypochlorique. 144
Acide hypochloreux. 146
Acide bromique. 149
Acide hypobromeux. 149
Acide iodique. 150
Acide hepta-iodique. 151
Acide sulfureux. 153
Acide chlorosulfurique. 153
Acide azoto-sulfurique (cristaux des chambres de plomb). 154
Acide sulfurique anhydre. 158
Acide sulfurique de Nordhausen. 160
Acide sulfurique mono-hydraté. 161
Acide sulfurique bi-hydraté. 163
Acide sulfurique tri-hydraté. 163
Fabrication de l'acide sulfurique. 164
Purification de l'acide sulfurique. 169
Acide hyposulfureux. 171
Série thionique. 171
Acide dithionique ou hyposulfurique. 172
Acide trithionique. 173
Acide tétrathionique. 174
Acide pentathionique. 174
Oxide de sélénium. 175
Acide sélénieux. 175
Acide sélénique. 175
Acide tellureux. 176
Acide tellurique. 176
Acide phosphorique anhydre. 177

Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique. 178
Acide métaphosphorique. 180
Acide pyrophosphorique. 181
Acide phosphorique tri-hydraté. 181
Acide phosphoreux. 183
Acide phosphatique ou hypophosphorique. 184
Acide hypophosphoreux. 185
Oxide rouge de phosphore. 186
Oxide jaune de phosphore. 186
Oxide de carbone. 187
Acide chloroxicarbonique. 188
Acide carbonique. 190
Acide carbonique gazeux. 191
Préparation de l'eau de Seltz artificielle. 192
Acide carbonique liquide. 194
Acide carbonique solide. 196
Acide rhodizonique. 199
Acide croconique. 200
Acide mellitique. 201
Oxide d'arsenic. 202
Acide arsénieux. 202
Acide arsénique. 205
Recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnements: appareil de Marsh. 206
Acide borique. 212
Silice. 216
Silice hydratée. 217
Hydrophane artificielle. 218
Opale. 218
Cristal de roche. 219
Quartz coloré. 219
Agates. 219
Pierre à feu. 220
Tripoli. 220
Quartz résinite. 220
Hyalite. 220
Silex meulière 221
Jaspe. 221
Grès 221

COMBINAISONS NEUTRES DE L'HYDROGÈNE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Eau oxigénée. 222
Bisulfure d'hydrogène. 227
Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène. 229
Phosphure d'hydrogène liquide. 230

Phosphure d'hydrogène solide. 231
Phosphure d'hydrogène gazeux. 232
Hydrogène protocarboné. 237
Hydrogène bicarboné. 240
Bicarbure d'hydrogène 242
Éclairage au gaz. 243
Hydrogène arsénié. 247

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Chlorure d'azote. 249
Iodure d'azote. 250
Azoture de soufre. 251
Azoture de phosphore. 251
Phospham 252

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Chlorure d'iode. 252
Protochlorure de soufre. 253
Bichlorure de soufre. 253
Chlorure de soufre intermédiaire. 254
Protochlorure de phosphore. 255
Perchlorure de phosphore. 256
Chloroxide de phosphore. 257
Chlorosulfure de phosphore. 257
Chloroxidure de phosphore. 257
Chlorures de carbone. 258
Sesquichlorure de carbone. 258
Protochlorure de carbone (chloréthose). 259
Bromure de chloréthose. 260
Sous-chlorure de carbone. 261
Perchlorure de carbone. 261
Chlorure de carbone dérivé de la naphtaline. 262
Chlorure d'arsenic. 262
Chlorure de bore. 263
Chlorure de silicium. 263
Bromure de silicium. 264

COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Fluorure de bore. 264
Acide fluoborique. 265
Acide hydrofluoborique. 266
Fluorure de silicium. 266
Acide hydrofluosilicique. 267

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LES MÉTALLOÏDES.

Sulfures de phosphore. 267
Sous-sulfure de phosphore. 268

Protosulfure de phosphore. 268
États isomériques du sous-sulfure et du protosulfure de phosphore. . . 269
Trisulfure de phosphore. 269
Pentasulfure de phosphore. 270
Persulfure de phosphore. 270
Sulfure de carbone. 270
Combinaisons du soufre avec l'arsenic. 273
Sous-sulfure d'arsenic. 273
Bisulfure d'arsenic (réalgar). 273
Trisulfure d'arsenic (orpiment). 273
Pentasulfure d'arsenic. 274
Persulfure d'arsenic. 274

CYANOGÈNE 275
Paracyanogène. 278
Acide cyanhydrique. 278
Acide cyanique. 281
Acide cyanurique insoluble ou cyamélide. 281
Acide fulminique. 282
Acide cyanurique. 283
Chlorure de cyanogène gazeux. 284
Chlorure de cyanogène liquide. 284
Chlorure de cyanogène solide. 284
Bromure de cyanogène. 285
Iodure de cyanogène. 285

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX. 286
Densité des principaux métaux. 286
Ordre de fusibilité des principaux métaux. 288
Classification des métaux. 289

GÉNÉRALITÉS SUR LES OXIDES. 290
Tableau représentant tous les oxides classés en oxides métalliques basiques, acides métalliques, oxides métalliques indifférents, et oxides métalliques salins. 291
Action des métalloïdes et des métaux sur les oxides. 293
Préparation des oxides. 296

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS. 297
Phénomènes de la saturation. 298
Considérations générales sur les réactifs colorés. 298
Lois relatives à la composition des sels. 301
Action de la chaleur sur les sels. 302
Action de l'électricité sur les sels. 303
Loi de M. Faraday sur les décompositions électrochimiques. 303
Procédés de M. Becquerel pour obtenir un grand nombre de corps cristallisés. 304
Action des métaux sur les sels. 316
Action de l'eau sur les sels. 316

Principaux mélanges frigorifiques. 317
Détermination de la solubilité des sels. 319
Tableau représentant la solubilité des principaux sels. 320
Lois de Berthollet. 324
Action des acides sur les sels. 324
Action des bases sur les sels. 326
Action mutuelle des sels par la voie sèche. 327
Action mutuelle des sels en présence de l'eau. 328
Action des sels solubles sur les sels insolubles. Loi de Dulong. 330

GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRATES. 331
Combinaisons des acides avec l'eau. 331
Combinaisons des bases avec l'eau. 333
Combinaisons des sels avec l'eau. 333
Déshydratation des acides, des oxides et des sels. 334

CARACTÈRES GÉNÉRIQUES DES PRINCIPAUX SELS. 336
Caractères génériques des chlorures. 336
— bromures. 336
— iodures. 337
— fluorures. 337
— hydrofluosilicates. 338
— cyanures. 338
— monosulfures. 338
— polysulfures. 339
— sulfhydrates de sulfures. 340
— azotates. 340
— azotites. 341
— chlorates. 342
— perchlorates. 342
— hypochlorites. 343
— bromates. 343
— iodates. 343
— periodates. 343
— sulfates. 344
— sulfites. 345
— hyposulfites. 345
— sels de la série thionique. 346
— carbonates. 347
— phosphates. 348
— phosphites. 349
— hypophosphites. 349
— arséniates. 350
— arsenites. 350
— borates. 351
— silicates. 351

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

3 2044 013 687 819